

На правах рукописи

КНЯЗЬКОВ ДЕНИС АНАТОЛЬЕВИЧ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ГАЗОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛАМИНАРНОМ  
ПЛАМЕНИ**

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Новосибирск - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

**Официальные Аязов Валерий Николаевич**

**оппоненты:** доктор физико-математических наук, доцент, директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (г. Самара),

**Власов Павел Александрович**

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального государственного исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (г. Москва),

**Якуш Сергей Евгеньевич**

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, директор, главный научный сотрудник лаборатории термогазодинамики и горения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук (г. Москва)

**Ведущая Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**  
**организация:** Объединённый институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), г. Москва

Защита состоится “8” апреля 2026 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3., конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://www.kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



И.П. Поздняков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Рост населения и индустриализация обуславливают увеличение мирового спроса на энергию, около 85% которой в настоящее время обеспечивается сжиганием ископаемых топлив. Транспортный сектор является одним из основных источников выбросов парниковых газов ( $\text{CO}_2$ ) и токсичных компонентов — сажи, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), CO и летучих углеводородов. Наличие сажи и ПАУ в выхлопе не только усугубляет негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду, но и свидетельствует о неэффективности процессов сгорания. Несмотря на сохраняющееся доминирование топлив на основе нефти, ограниченность ее запасов стимулирует переход к альтернативным источникам энергии. Особый интерес представляют топлива, получаемые из биосырья, и кислородсодержащие органические соединения (оксигенаты), которые могут использоваться самостоятельно или в смесях с традиционными топливами без необходимости модификации двигателей и инфраструктуры. Создание высокоэффективных и низкоэмиссионных двигателей, передовых систем контроля выбросов и усовершенствованных топливных составов, обеспечивающих чистое и стабильное горение, невозможно без глубокого понимания кинетики и механизмов химических превращений топливных компонентов и их взаимного влияния. В настоящее время значение фундаментальных знаний о химии горения особенно велико, поскольку развитие цифровых технологий позволяет использовать их при интеллектуальном проектировании энергоустановок, реализующих стратегию чистого и эффективного сжигания с гибким сочетанием традиционных и альтернативных топлив. В свете изложенного актуальность темы диссертации определяется как научной необходимостью расширения представлений о механизмах горения сложных топливных систем, так и практической значимостью получаемых результатов для обеспечения экологической безопасности и энергетической устойчивости современных технологий.

### **Степень разработанности темы исследования**

Сообщество исследователей в области горения с самого начала осознало, что динамика реакционных систем имеет важнейшее значение для понимания процессов горения. Одним из ключевых достижений стало понимание необходимости следовать подходу, известному как «детальная кинетика», который заключается в создании масштабных моделей реакций и последующем упрощении их математической формы.

Благодаря развитию теории элементарных реакций, квантовой химии и вычислительных методов, этот подход получил широкое распространение и стал основой современных моделей горения. На сегодняшний день кинетика многочисленных реакций, протекающих при горении углеводородов изучена достаточно глубоко. Иерархический принцип – это одна из ранних концепций, выдвинутых для систематизации построения моделей химической кинетики – химико-кинетических механизмов (ХКМ) [1]. Модель (механизм) собирается последовательно, начиная с базовой подсистемы, описывающей окисление водорода, с последующим добавлением реакций окисления СО, а затем метана, этана, пропана и т.д.

Однако несмотря на значительный объем накопленных знаний, существует ряд нерешённых вопросов и проблем. В частности, недостаточно изучены кинетические параметры элементарных реакций, которые протекают при горении водорода и низших углеводородов, при высоких давлениях и температурах, характерных для реальных условий работы двигателей и промышленных установок. Нет ясности понимания кинетики образования ряда ключевых интермедиатов, образующихся при горении углеводородов. Наличие различных функциональных групп в кислородсодержащих органических соединениях обуславливает большую вариативность возможных путей их окисления и разложения, поэтому многие исследования были сосредоточены на выяснении роли этих групп в образовании токсичных продуктов горения и сажи. В настоящее время существует множество моделей детальной кинетики горения таких соединений, однако они остаются предметом дискуссий и требуют уточнения с учётом влияния различных факторов — состава смеси, давления и т.д.

Отдельным направлением исследований является изучение смесей углеводородов с оксигенатами, что отражает реальные топливные составы. В литературе отмечается, что применение комплексных кинетических механизмов, которые объединяют как кинетику окисления углеводородов, так и оксигенатов, пока не обеспечивает должного предсказания доступных экспериментальных данных.

Учитывая тесное взаимодействие между химической кинетикой и молекулярной диффузией в присутствии конвективного переноса и теплового излучения, экспериментальные данные, полученные в сложных реакционных системах, не подходят для валидации кинетических моделей. Реакционные системы, которые использовались для тестирования и апробации ХКМ горения, развивались на протяжении многих лет, и в настоящее время они включают различные гомогенные реакторы и

одномерные ламинарные пламёна, то есть системы с пониженной размерностью. Хотя данные, полученные в гомогенных реакционных системах, составляют основу для изучения кинетики пиролиза и окисления топлив, основное тепловыделение в устройствах, используемых на практике, происходит во фронте пламени. В таких условиях устанавливаются более сложные взаимодействия между различными компонентами за счет процессов переноса тепла и массы, и пути реакций, которые в условиях гомогенных реакторов не влияют на общий ход процесса окисления, в пламенах оказываются определяющими. В значительной части исследования ламинарных пламен были сосредоточены на измерении ключевой глобальной характеристики - нормальной скорости распространения пламени, а структура пламени, то есть пространственное распределение различных компонентов во фронте, исследовалась, как правило, при субатмосферных давлениях, что не позволяет провести экспериментальную проверку моделей, описывающих закономерности изменения кинетики элементарных процессов с увеличением давления.

Диссертация основана на цикле работ автора и коллег, в которых исследовалась кинетика и механизм газофазного горения различных низших углеводородов ( $C_0$ - $C_7$ ), ряда кислородсодержащих органических соединений (диметиловый эфир, окись пропилена, диацетил, метиловые и этиловые эфиры), их смесей в условиях ламинарного пламени. Использованы современные методы инвазивной диагностики пламени и численного моделирования с применением детальных ХКМ, актуальных на момент проведения исследований, что позволило выявить основные элементарные стадии окисления и проанализировать закономерности образования ключевых промежуточных соединений в процессе горения.

### **Цели и задачи работы**

Целью диссертационной работы являлось установление механизма и кинетики химических реакций в пламени горючих смесей ряда представителей низших углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. Для ее достижения были определены следующие задачи:

1. Исследование структуры пламени водорода и его смесей с  $CO$ , установление влияния давления на кинетику образования промежуточных и конечных продуктов горения.
2. Исследование влияния давления на структуру пламени ряда низших углеводородов и смесей с водородом. Разработка усовершенствованных моделей химической кинетики окисления важных интермедиатов при горении углеводородов.

3. Исследование структуры пламени кислородсодержащих органических соединений с эфирной и сложноэфирной группой, анализ и, при необходимости, разработка усовершенствованных химико-кинетических моделей их горения.

4. Изучение особенностей горения богатых смесей углеводородов с кислородсодержащими органическими соединениями и установление закономерностей образования предшественников сажи.

### **Научная новизна**

Впервые применена молекулярно-пучковая масс-спектрометрия для детального анализа состава стабильных и короткоживущих промежуточных продуктов при газофазном горении углеводородов при давлениях выше атмосферного. Полученные экспериментальные данные позволили усовершенствовать химико-кинетические механизмы окисления этилена и пропилена — ключевых интермедиатов, образующихся при горении углеводородов.

Впервые получены развернутые экспериментальные данные о структуре пламен водорода и его смесей с монооксидом углерода при давлениях выше атмосферного. Эти данные послужили основой для проверки моделей, описывающих кинетику окисления смесей  $H_2/CO/O_2$ .

Экспериментально исследована структура пламени различных кислородсодержащих органических соединений. На основе полученных данных разработаны детальные химико-кинетические механизмы горения ряда сложных эфиров. Эти механизмы являются универсальной базой для создания детальных моделей химической кинетики горения сложных эфиров, учитывающих особенности строения их алкильной цепи.

Экспериментально исследована структура пламен смесей углеводородов с кислородсодержащими органическими соединениями, и установлены закономерности образования предшественников сажи в таких системах, что имеет важное значение для реализации стратегии «чистого» горения.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в углублении понимания механизмов и кинетики химических реакций, протекающих при горении углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. Полученные экспериментальные данные о структуре пламен как при атмосферном, так и при повышенных давлениях позволили усовершенствовать детальные ХКМ горения углеводородов, установить ключевые элементарные стадии окисления кетена,

ацетилена, этилена и пропилена – основных интермедиатов, образующихся при горении углеводородных топлив. Разработанные механизмы горения сложных эфиров расширяют фундаментальные знания о влиянии функциональных групп на процессы окисления топлив во фронте пламени.

Практическая значимость исследования определяется возможностью применения полученных результатов при разработке экологически безопасных и энергоэффективных технологий сжигания топлив. Установленные закономерности образования предшественников сажи и токсичных продуктов неполного окисления в пламенах смесей углеводородов с кислородсодержащими соединениями позволяют оптимизировать состав альтернативных топлив, снижая вредные выбросы без модификации существующих двигателей. Разработанные ХКМ могут быть интегрированы в системы компьютерного проектирования для моделирования процессов горения в камерах сгорания, что ускорит создание новых двигателей с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. Полученные данные также представляют ценность для энергетической отрасли, где актуальны задачи повышения эффективности и экологичности процессов сжигания углеводородных и альтернативных топлив. Результаты работы способствуют реализации стратегии устойчивого развития, направленной на снижение углеродного следа транспортного и энергетического секторов.

На основе проведенных исследований получены 2 свидетельства о государственной регистрации базы данных:

1. База данных химических реакций горения этилпентаноата: база данных 2020621112 Рос. Федерация. №2020620955; заявл. 22.06.2020; опубл. 02.07.2020.

2. База данных химических реакций горения синтез-газа ( $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$ ): база данных 2019622557 Рос. Федерация. №2020620070; заявл. 24.12.2019; опубл. 16.01.2020.

### **Методология и методы исследования**

В работе применен комплексный методологический подход, интегрирующий современные экспериментальные методы исследования состава продуктов горения и методы численного моделирования и анализа химической кинетики во фронте стационарного ламинарного пламени. Основу исследования составляет принцип детальной кинетики, предполагающий построение и последующую верификацию полных механизмов элементарных химических реакций через сопоставление с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть работы базировалась на использовании молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с электронной ионизацией и фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом, которая являлась основным инструментом для количественного анализа пространственного распределения как стабильных, так и реакционноспособных промежуточных продуктов в различных зонах пламени. Проводились исследования плоских одномерных ламинарных пламен, что обеспечивало воспроизводимые и контролируемые условия для изучения кинетики химических превращений.

Численное моделирование осуществлялось с использованием специализированного программного обеспечения (PREMIX, CHEMKIN, Cantera, FlameMaster, Chemical WorkBench) для решения систем уравнений, описывающих химические превращения и процессы переноса в пламенах. Особое внимание уделялось анализу чувствительности и анализу скоростей реакции, что позволяло выявлять ключевые элементарные стадии, определяющие общую кинетику процесса. Статистический анализ экспериментальных данных использовался для оценки погрешностей и достоверности получаемых результатов.

Методологический подход заключался в последовательном изучении систем возрастающей сложности - от «простых» пламен водорода и смеси  $H_2/CO$  к пламенам многокомпонентных топливных смесей. Для каждого типа пламен проводилось тщательное сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования, что позволяло поэтапно анализировать и при необходимости совершенствовать кинетические механизмы.

#### **Положения, выносимые на защиту**

- 1) Экспериментально подтвержденные закономерности влияния давления на кинетику образования промежуточных продуктов горения в пламенах водорода, смесей  $H_2/CO$ , ряда низших углеводов и смесей углеводов с водородом.
- 2) Уточненные детальные химико-кинетические механизмы окисления ключевых интермедиатов, образующихся в пламенах углеводов и играющих важную роль в образовании предшественников сажи.
- 3) Экспериментально подтвержденные закономерности окисления в условиях пламени кислородсодержащих органических соединений с эфирными и сложноэфирными группами.
- 4) Механизм действия добавок кислородсодержащих органических соединений (спиртов, эпоксидов и сложных алкильных эфиров) на



процессы образования предшественников сажи в углеводородных пламенах.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается сочетанием современных экспериментальных методик и методов численного моделирования. Основной инструмент — молекулярно-пучковая масс-спектрометрия с электронной ионизацией и фотоионизацией вакуумным УФ-излучением — позволяет надежно идентифицировать и детектировать как стабильные, так и короткоживущие интермедиаты в пламени. Исследование структуры одномерных ламинарных пламен исключает влияние возможных нестационарных эффектов и позволяет обеспечить хорошую воспроизводимость экспериментальных результатов. Численное моделирование проводилось с применением общепризнанного программного обеспечения. Признание значимости основных выводов работы мировым научным сообществом основано на публикациях результатов исследований в рецензируемых зарубежных журналах и представлении устных докладов на российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 24 статьи в рецензируемых журналах, глава в коллективной монографии [2], а также 14 статей и тезисов в сборниках трудов конференций. По материалам диссертации представлены доклады на международных (21) и российских (13) конференциях:

5<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2005); 6<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure (Брюссель, Бельгия, 2008); 4<sup>th</sup> European Combustion Meeting (Вена, Австрия, 2009); XXI Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2009); 33<sup>th</sup> International Symposium on Combustion (Пекин, Китай, 2010); 4-я Всероссийская конференция «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (Звенигород, Россия, 2010); 7<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2011); XXIII Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2011); 34<sup>th</sup> International Symposium on Combustion (Варшава, Польша, 2012); XIX Международная конференция по использованию синхротронного излучения (Новосибирск, Россия, 2012); 11<sup>th</sup> International Conference on Combustion and Energy Utilization (Коимбра, Португалия, 2012); 6<sup>th</sup> European Combustion Meeting (Лунд, Швеция, 2013); 8<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure (Берлин, Германия, 2014); IX Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент,

приложения" (Новосибирск, Россия, 2015); 36<sup>th</sup> International Symposium on Combustion (Сеул, Южная Корея, 2016); 14<sup>th</sup> International Conference on Flow Dynamics (Сендай, Япония, 2017); 11<sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Combustion, (Сидней, Австралия, 2017); 8<sup>th</sup> European Combustion Meeting (Дубровник, Хорватия, 2017); IX International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (Новосибирск, Россия, 2017); 9<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2017); XXI Всероссийская научная конференция с международным участием "Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии" (Томск, Россия, 2018); XXXIV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, Россия, 2018); 15<sup>th</sup> International Conference on Flow Dynamics (Сендай, Япония, 2018); X Всероссийская конференция "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2018); 37<sup>th</sup> International Symposium on Combustion (Дублин, Ирландия, 2018); 12<sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Combustion (Фукуока, Япония, 2019); International workshop «Non-linear phenomena and dynamics of flame propagation: theoretical aspects and implementations» (Боровое, Казахстан, 2019); 27<sup>th</sup> International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (Пекин, Китай, 2019); XXXV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, Россия, 2019); 38<sup>th</sup> International Symposium on Combustion (Аделаида, Австралия, 2021); XXXIII Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2021); XI Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2021); 10<sup>th</sup> International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2023); XIII Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2024).

#### **Личный вклад соискателя**

Все основные положения, выносимые на защиту, основаны на результатах, полученных при непосредственном участии автора или под его руководством как в постановке задач, так и в проведении экспериментов, анализе полученных данных и построении химико-кинетических механизмов. Автором самостоятельно или в соавторстве с коллегами проведено моделирование процессов горения с использованием современных программных средств, включая анализ чувствительности и оценку вклада отдельных элементарных стадий в образование ключевых

продуктов. Кроме того, под руководством автора и при его активном участии были подготовлены публикации, описывающие ключевые этапы исследования.

### **Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества**

Диссертационная работа соответствует п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 "строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций" паспорта специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 326 страницах машинописного текста, содержит 153 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 562 наименования.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, рассмотрена степень разработанности проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, описаны методология и методы исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы современные представления о химии горения, изложены методологические подходы к разработке ХКМ, рассмотрены основные экспериментальные методы их валидации, а также проанализировано состояние исследований в ключевых для диссертации направлениях. Глава начинается с описания системы исследований процессов горения, включающей несколько взаимосвязанных уровней — от получения фундаментальных кинетических данных до прикладного моделирования [3]. Определено место настоящей работы в указанной системе, заключающееся в разработке, усовершенствовании и верификации детальных ХКМ.

Кратко изложена история развития механизмов от концепции иерархического построения [1] и механизма GRI-Mech 3.0 [4] до современных детальных моделей горения  $C_0$ – $C_4$  топлив. Обсуждаются основные классы элементарных реакций высокотемпературного и

низкотемпературного окисления, влияние точности кинетических и термодинамических данных [5]. Подчёркнута роль широкого круга экспериментальных данных для валидации моделей и ресурсов для их систематизации (PrIme [6], ReSpecTh [7]). Выделены основные типы данных для тестирования ХКМ: задержки воспламенения, ламинарная скорость распространения (ЛСР) пламени, концентрационные профили компонентов в ламинарных пламенах (структура пламени) и в реакторах. Отмечено, что в данной работе основное внимание уделяется высокотемпературным процессам, исследуемым путем анализа данных по ЛСР и структуре пламени.

Особое внимание уделено молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) как ключевому инструменту исследования структуры пламени [8]. Проведён сравнительный анализ методов мягкой ионизации, применяемых в МПМС; подробно рассмотрены электронная ионизация (ЭИ-МПМС) и однофотонная ионизация синхротронным излучением вакуумно-ультрафиолетового диапазона (СВУФ-МПМС). Описаны принцип отбора пробы, конструкция зондов и влияние зонда на пламя. Подчеркнуто, что несмотря на возмущения, вносимые зондом, МПМС остаётся незаменимым методом количественного анализа интермедиатов.

Далее в главе приведён аналитический обзор состояния исследований, посвящённых конкретным объектам. Для водорода и смесей  $H_2/CO$  (синтез-газ) проанализирована базовая система  $H_2/O_2$ , ключевые конкурирующие реакции, прогресс в оптимизации ХКМ [9]. Отмечен дефицит данных по структуре пламен, особенно при повышенных давлениях. Для представителей низших углеводородов (метана, этилена, пропилена обобщен обширный массив данных по ЛСР пламени и задержкам воспламенения, выделены ключевые реакционные пути [10]. Вместе с тем подчеркнут дефицит экспериментальных данных по структуре ламинарных пламен как при атмосферном, так и при повышенных давлениях.

Отдельно рассмотрены смеси  $H_2$  с углеводородами, для которых проанализированы эффекты взаимного влияния компонентов на кинетику горения. Показано, что, несмотря на практическую значимость таких систем, данные по структуре ламинарных пламен при повышенных давлениях практически отсутствуют.

Особое внимание уделено оксигенатам. Рассмотрены представители основных классов соединений, имеющих значение как альтернативные топлива или функциональные добавки. Для диметилового эфира (ДМЭ), имеющего высокую прикладную значимость, показано, что экспериментальная база по структуре пламен ограничена преимущественно

пониженными давлениями, а задачи уточнения кинетики и разработки компактных ХКМ остаются актуальными. Отмечено, что для 1,2-пропиленоксида (ПО), являющегося важным промежуточным продуктом и потенциальной топливной добавкой, экспериментальные данные для валидации механизмов крайне ограничены [11]. Существенное внимание уделено кетену - ключевому интермедиату при горении углеводородов и оксигенатов: рассмотрены пути его образования, включая каналы, связанные с разложением диацетила [12].

Проведен анализ исследований горения сложных метиловых и этиловых эфиров, которые представляют интерес как модельные соединения для изучения механизмов окисления биодизельных топлив [13]. Отмечен прогресс в разработке ХКМ на примере метилметакрилата, метилпентаноата и метилдеканоата. Отмечены особенности их реакционной способности, связанные с влиянием эфирной группы и преимущественным отрывом атома водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе [14], а также ключевые каналы распада, раннее образование  $\text{CO}_2$  и значимые интермедиаты. Для этиловых эфиров выделена специфика их поведения, обусловленная возможностью шестицентрового распада с образованием соответствующей карбоновой кислоты и алкена [15]. Отмечается прогресс в моделировании и одновременно недостаток данных по структуре ламинарных пламен.

Систематизированы результаты исследований влияния добавок оксигенатов на горение углеводородов. Показано, что их воздействие на образование ПАУ и сажи определяется как молекулярной структурой добавки, так и условиями горения [16].

Сформулированы ключевые нерешенные вопросы: 1) дефицит количественных данных по структуре ламинарных пламен при давлениях  $\geq 1$  атм для широкого круга топлив и топливных смесей; 2) необходимость верификации и уточнения современных ХКМ на основе таких данных; 3) потребность в изучении механизмов влияния добавок оксигенатов на процессы образования предшественников сажи.

**Вторая глава** является методической. В ней представлены объекты исследования – пламёна предварительно перемешанных смесей топливо/кислород/аргон, подробно описаны экспериментальные установки и методы, а также обоснована применимость молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для изучения структуры пламени в диапазоне давлений  $p = 1\text{--}5$  атм.

В разделе 2.1 приведён полный перечень исследованных топлив, включающий водород, метан, этилен, пропилен, смесь  $\text{H}_2/\text{CO}$  (синтез-газ),

смеси  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$  и н-гептан/толуол, лёгкие оксигенаты (ДМЭ, диацетил, ПО), сложные метиловые и этиловые эфиры (метилпентаноат, метилметакрилат, этилацетат, этилбутаноат, этилпентаноат), а также смеси углеводородов с оксигенатами (этилен/этанол, н-гептан/толуол/метилпентаноат, н-гептан/толуол/ПО). Указаны диапазоны давлений стабилизации пламен ( $p = 20$  Торр – 5 атм) и краткое обоснование выбора каждой системы.

Раздел 2.2 посвящён конструкции плоскопламенных горелок и системам подачи компонентов для работы в трёх диапазонах давлений. При атмосферном давлении использовалась горелка с перфорированной латунной матрицей диаметром 16 мм, термостатируемым корпусом и системой испарения жидких топлив. Для  $p = 2\text{--}5$  атм применялась горелка с пористой либо перфорированной матрицей диаметром 6 или 10 мм, размещённая в камере высокого давления с механизмом точного позиционирования относительно зонда. При пониженном давлении (20 Торр) использовалась водоохлаждаемая горелка МакКенна с матрицей диаметром 60 мм.

В разделе 2.3 описаны две МПМС-установки, использованные в работе. Одна из них оснащена квадрупольным масс-спектрометром MS-7302 с мягкой электронной ионизацией (ЭИ-МПМС) [17] в диапазоне 8–20 эВ. Применялись кварцевые конические пробоотборники с углом раствора  $40^\circ$  и диаметром входного отверстия от 30 до 80 мкм. Эта установка являлась основным рабочим инструментом, на котором исследовались все виды горючих в диапазоне давлений 1–5 атм. Ее модифицированный ионный источник обеспечивал разрешающую способность по энергиям электронов  $\pm 0.25$  эВ. Другая установка была оборудована времяпролетным масс-спектрометром Stefan Kaesdorf с фотоионизацией синхротронным излучением (СВУФ-МПМС) [18]. Она располагалась на базе источника синхротронного излучения Advanced Light Source в г. Беркли (США). Высокое разрешение по массе ( $m/\Delta m \approx 3500$ ) и энергии ионизирующих фотонов ( $E/\Delta E \approx 250\text{--}400$ ) позволило с ее помощью обнаружить интермедиаты, которые трудно поддавались идентификации методом ЭИ-МПМС.

В диссертации описаны основные характеристики установок, процедуры измерения масс-спектров и идентификации соединений. Количественный анализ МПМС-данных (раздел 2.4) основывался на связи между интенсивностью сигнала и мольной долей компонента через калибровочный коэффициент. Для учёта изменения плотности газового потока через зонд с температурой вводилась зависящая от температуры

функция, которая вычислялась, исходя из измеренного сигнала аргона ( $m/z=40$ ). Подробно описаны методы определения калибровочных коэффициентов: прямые калибровки для стабильных соединений, метод материального баланса для основных продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ), метод отношения сечений ионизации (МОСИ) для радикалов ( $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  и др.) [18], а также другие методы для оценки сечений ионизации при отсутствии справочных данных [19, 20]. Погрешность определения мольных долей основных компонентов оценена как  $\pm 15\%$ , для радикалов — до  $\pm 50\%$  (Таблица П1 в Приложении диссертации).

В разделе 2.5 изложены методы измерения температуры в пламени, возмущённом зондом. Для  $p \geq 1$  атм использовалась микротермопарная методика ( $\text{Pt-Pt}/10\%\text{Rh}$ , диаметр проволоки 20–50 мкм, антикаталитическое покрытие  $\text{SiO}_2$ ), описана процедура коррекции показаний термопары на радиационные теплотери. Для пониженных давлений применялся метод «пневматического» зонда, основанный на зависимости массового расхода газа через отверстие от температуры.

Раздел 2.6 посвящён методологии численного моделирования. Даны характеристики используемых программных пакетов (PREMIX, Cantera, FlameMaster, Chemical WorkBench), изложена математическая постановка задачи для одномерного ламинарного пламени, описаны методы анализа кинетических механизмов: анализ чувствительности и интегральный анализ скоростей образования/расходования компонентов (rate-of-production analysis – ROP-анализ).

В разделе 2.7 приведено обоснование корректности применения МПМС для исследований пламени при давлениях от 1 атм и выше. Представлены результаты расчетов реагирующего течения вблизи конического пробоотборника в пламени метана в цилиндрически симметричной постановке (2D), которые были выполнены в рамках совместной работы с П.А. Сковородко и коллегами. Они показали состоятельность «традиционной» методики учёта зондовых возмущений при исследовании пламен при 1 атм, которая заключалась в использовании измеренного температурного профиля для расчета структуры одномерного пламени и сдвиге экспериментальных концентрационных профилей вверх по потоку.

Аналогичные прямые численные 2D-расчеты были выполнены для пламени пропилена в интервале давлений 1–5 атм в рамках совместной работы с Т. А. Большой и коллегами. Показано, что возмущения, вызываемые зондом (сток газа в отверстие зонда, охлаждение, кажущийся сдвиг положения фронта пламени) качественно аналогичны

наблюдаемым при давлениях  $\leq 1$  атм, однако усиливаются с ростом давления. Сопоставление результатов 2D-моделирования течения для разных положений зонда над горелкой, 1D-расчётов с учетом измеренного профиля температуры и экспериментальных данных для профилей концентраций компонентов в пламени смеси пропилен/ $O_2$ /Ar при 5 атм показало хорошее согласие после коррекции положения измеренных профилей на  $\sim 0.1$  мм (Рисунок 1). Это подтверждает корректность традиционной методики учёта зондовых возмущений и обосновывает применение МПМС во всём исследованном диапазоне давлений.

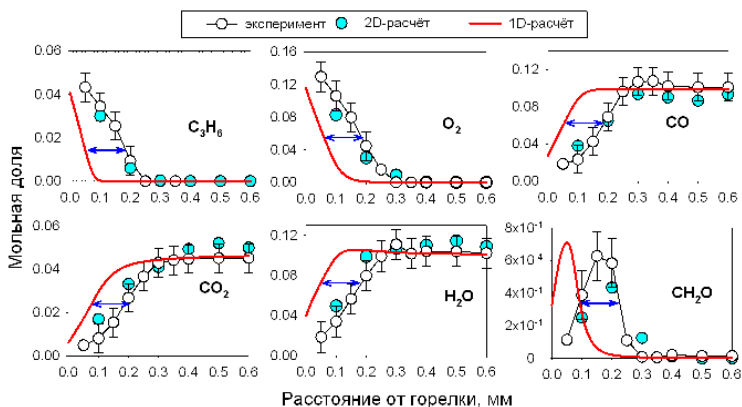


Рисунок 1. Экспериментальные и рассчитанные профили мольной доли некоторых ключевых компонентов в пламени пропилена при 5 атм. Данные 2D расчета отражают мольную долю компонентов на входе в зонд в центре отверстия. 1D расчет выполнен с использованием «возмущенного» профиля температуры, измеренного термопарой. Длины стрелок, показывающих кажущийся сдвиг профилей, одинаковы и соответствуют 0,1 мм.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию химической структуры ламинарных пламен водорода и его смесей с монооксидом углерода в диапазоне  $p=1-5$  атм и анализу влияния давления на кинетику образования ключевых интермедиатов. В разделе 3.1 представлены первые количественные данные по структуре пламен водорода (стехиометрическая смесь  $H_2/O_2/Ar=0,13/0,067/0,8$ ) при давлениях 1, 3 и 5 атм, полученные методом ЭИ-МПМС. Измерены пространственные профили мольных долей всех компонентов: реагентов ( $H_2$ ,  $O_2$ ),  $H_2O$ , а также  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  и перекиси водорода  $H_2O_2$ . Показано значительное сужение реакционной зоны с ростом давления (от 1,2 мм до 0,4 мм при переходе 1 $\rightarrow$ 5 атм). Экспериментальные данные сопоставлены с расчётами по двум механизмам – Коннова [21] и Бёрка с соавт. [22]. Установлено, что



оба механизма удовлетворительно описывают профили стабильных компонентов и радикалов H, O, OH (Рисунок 2). Однако модель Бёрка с соавт. лучше воспроизводит экспериментальные профили  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , демонстрируя, в отличие от механизма Коннова, наличие единственного максимума для  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

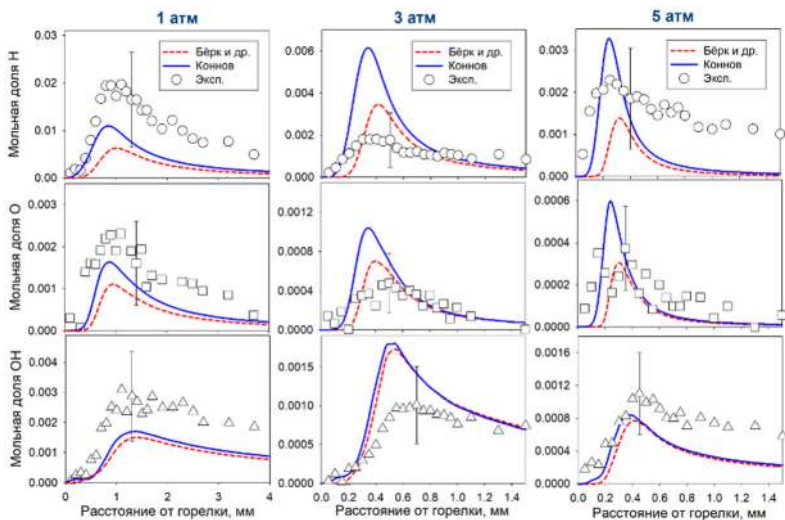


Рисунок 2. Профили мольной доли H, O и OH в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  при  $p = 1, 3$  и 5 атм. Точки: экспериментальные данные, линии: моделирование.

В разделе 3.2, опираясь на анализ модели Бёрка с соавт., обсуждается влияние давления на образование интермедиатов и кинетику их превращений в пламени водорода. Показано, что с ростом давления (1→5 атм) максимальные мольные доли H, O и OH снижаются (Рисунок 2), а  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  – возрастают. Снижение отношения H/OH связано с ростом вклада реакции рекомбинации  $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$ , скорость которой увеличивается с давлением. Интегральный ROP-анализ (Рисунок 3) подтвердил, что с ростом давления расходование атомарного кислорода всё больше происходит в реакциях  $\text{O} + \text{HO}_2$  и  $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , а вклад реакции разветвления  $\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}$  снижается. Рост концентраций  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  объясняется смещением баланса между реакциями их образования и расходования при повышении давления (Рисунок 3). Таким образом, экспериментально подтверждена возрастающая роль реакций перекисных соединений в горении водорода при повышенных давлениях.

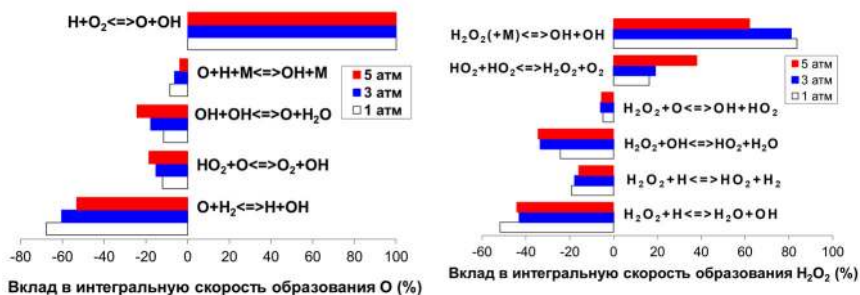


Рисунок 3. Процентный вклад в интегральную скорость образования (+) и расходования (-) атомов O (слева) и перекиси водорода (справа). Расчет по механизму Бёрка и др.

Разделы 3.3 и 3.4 посвящены результатам экспериментальных и численных исследований структуры пламен стехиометрических (коэффициент избытка горючего,  $\phi=1,0$ ) и богатых ( $\phi=2,0$ ) смесей  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$  при 1 и 5 атм. Впервые при давлении выше атмосферного измерены профили не только стабильных компонентов, но и всех интермедиатов –  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HCO}$ . Экспериментальные данные сопоставлены с расчётами по ряду современных механизмов, которые в целом удовлетворительно описывают экспериментально наблюдаемое поведение как стабильных компонентов, так и радикалов. Показано, что тенденции изменения максимальных мольных долей радикалов с ростом давления аналогичны наблюдаемым в пламенах водорода. Особое внимание уделено формильному радикалу: его максимальная концентрация существенно возрастает с давлением. Согласно ROP-анализу, это обусловлено увеличением скорости образования  $\text{HCO}$  по тримолекулярной реакции  $\text{H} + \text{CO} + \text{M} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{M}$  при одновременном снижении скорости его расходования по каналу  $\text{HCO} + \text{H}$  вследствие уменьшения мольной доли атомарного водорода.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию химической структуры ламинарных пламен низших углеводородов (метана, этилена, пропилена), смеси трех топлив водород/метан/пропан в диапазоне  $p=1\text{--}5$  атм. Здесь также представлены и верифицированы на полученных данных усовершенствованные ХКМ горения этилена и пропилена.

В разделе 4.1 описываются результаты исследования структуры пламен стехиометрической, бедной ( $\phi=0.8$ ) и богатой ( $\phi=1.2$ ) смесей  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  при  $p=1, 3$  и 5 атм, полученные методом ЭИ-МПМС. Впервые

для условий повышенного давления измерены профили мольных долей не только реагентов и основных продуктов, но и ключевых интермедиатов: H, OH, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Показано, что механизмы GRI-Mech 3.0 [4], USC-II [23], AramcoMech 1.3 [24] хорошо описывают профили мольной доли основных компонентов, H и OH в исследованном интервале  $p$  и  $\phi$ .

Как и в пламенах водорода и H<sub>2</sub>/CO, наблюдалось снижение с давлением мольной доли H и OH в пламени метана. Проведенный ROP-анализ показал, что это обусловлено, прежде всего, растущим совокупным вкладом в расходование носителей цепи реакций рекомбинации  $H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$  и  $H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ , которые конкурируют с реакциями разветвления. Это, в конечном итоге, быстрее приближает систему к термодинамическому равновесию, что продемонстрировано сравнением экспериментально измеренной ( $H_2O_{exp}$ ) и равновесной ( $H_2O_{eq}$ ) мольной долей воды в зоне продуктов горения при разных давлениях. В частности, показано, что в смеси с  $\phi=1,0$  соотношение  $H_2O_{exp}/H_2O_{eq}$  увеличивается с 0,93 до 0,97 с ростом  $p$  от 1 до 5 атм.

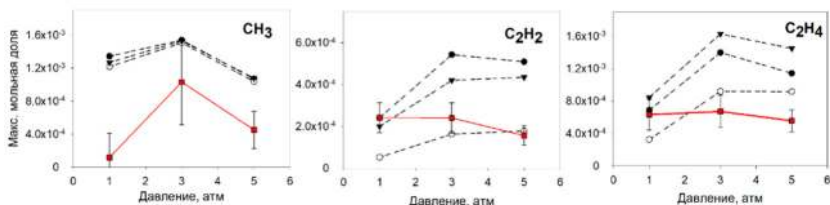


Рисунок 4. Зависимости максимальных мольных долей метильного радикала, ацетилена и этилена от давления. Квадраты и сплошные линии: экспериментальные данные. Символы и пунктирные линии: моделирование. Темные круги: AramcoMech 1.3; треугольники: USC Mech II; светлые круги: GRI-Mech 3.0.

Анализ профилей мольной доли углеродсодержащих интермедиатов показал, что указанные механизмы демонстрируют расхождения в предсказании влияния давления на максимальные мольные доли C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Рисунок 4). Проведенный ROP-анализ (Рисунок 5) позволил не только в целом проследить, как давление сказывается на роли тех или иных реакций, но и выяснить, что обнаруженные расхождения для C<sub>2</sub>-интермедиатов обусловлены неточностями в описании зависящих от давления констант скоростей реакций их образования и расходования:  $C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$  и  $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$ .

Раздел 4.2 начинается с описания изменений в ХКМ горения метана, предложенный ранее в литературе [25], касающихся кинетики

ключевых первичных стадий окисления этилена. На основе современных теоретических расчётов были обновлены константы скоростей реакций  $C_2H_4$  с  $O$  [26],  $C_2H_4$  с  $OH$  [27],  $C_2H_3$  с  $HO_2$  [28] и ряда других важных элементарных стадий. Усовершенствованная модель проверена на новых экспериментальных данных по структуре богатого ( $\phi=1.4$ ) пламени  $C_2H_4/O_2/Ar$  при 3 и 5 атм.

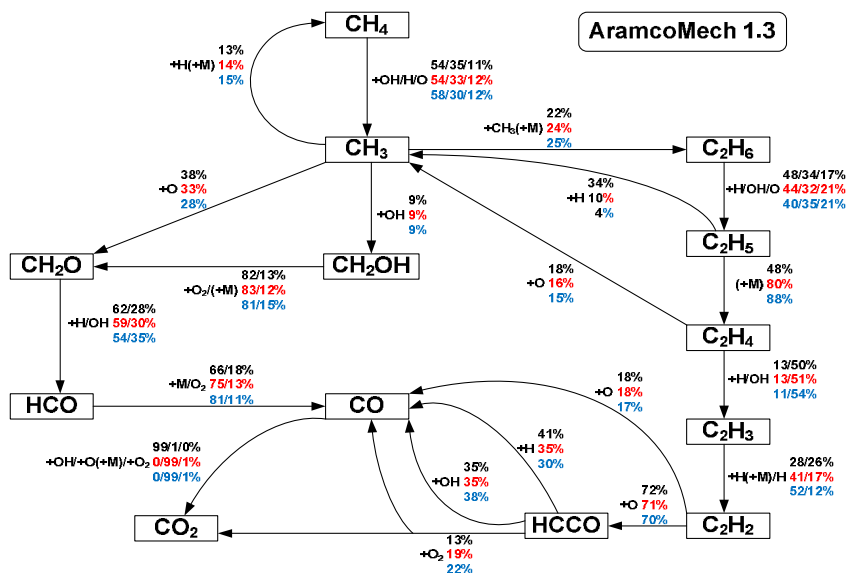


Рисунок 5. Основные пути реакций превращения метана в стехиометрическом пламени  $CH_4/O_2/Ar$ . Показаны вклады интегральной скорости каждой реакции в общую интегральную скорость расходования компонентов. Верхние значения: 1 атм, значения по центру: 3 атм, нижние значения: 5 атм.

Показано, что обновленная модель, в отличие от ряда других, лучше описывает профили таких интермедиатов, как  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  и ацетальдегид (Рисунок 6). Это достигнуто за счёт перераспределения вкладов каналов реакции  $C_2H_4+O$  в пользу образования  $CH_2CHO+H$  и  $^3CH_2+CH_2O$  и снижения роли канала  $CH_3+HCO$  (Рисунок 7). Продемонстрировано также, что обновленная модель точнее описывает доступные в литературе экспериментальные данные по ЛСР пламени  $C_2H_4/воздух$  и  $C_2H_4/O_2/He$  при давлениях до 10 атм. Проведенный анализ чувствительности позволил объяснить это тем, что в новой модели вклад канала  $C_2H_4+O \rightarrow ^3CH_2+CH_2O$  выше, что способствует продолжению цепи, тогда

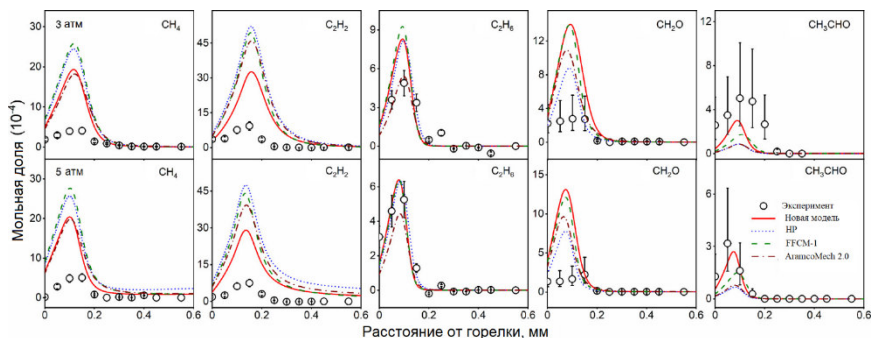


Рисунок 6. Измеренные (точки) и рассчитанные (линии) профили мольной доли некоторых интермедиатов в пламени  $C_2H_4/O_2/Ar$  при 3 атм и 5 атм.

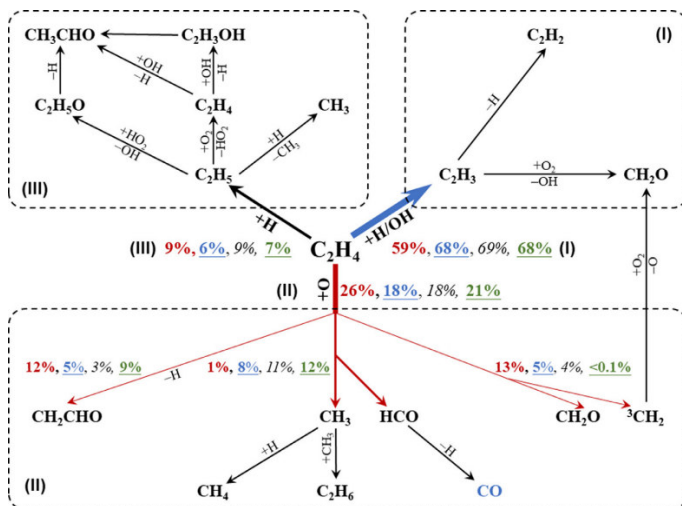


Рисунок 7. Основные пути расходования  $C_2H_4$  в пламени  $C_2H_4/O_2/Ar$  ( $f=1,4$ ) при 3 атм на основе анализа моделей. Указанные процентные вклады соответствуют: обновленной модели, HP [29], FFCM-1 [30] и AramcoMech 2.0 [31].

как в других моделях преобладающий канал  $C_2H_4+O \rightarrow CH_3+HCO$  ведёт к обрыву через реакцию  $CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$ .

В разделе 4.3 представлена разработанная обновлённая ХКМ горения пропилена (141 компонент, 1275 реакций), включающая уточнённые константы скоростей ключевых реакций с участием  $C_3H_6$ . Модель верифицирована на новых экспериментальных данных по структуре богатого ( $\phi=1.5$ ) пламени  $C_3H_6/O_2/Ar$  при  $p=2-5$  атм. Показано, что она лучше

[illegible]

Экспериментально выявлено, что с ростом давления снижаются максимальные мольные доли  $H$ ,  $CH_3$  и  $C_2H_6$ , а мольная доля  $CH_4$  возрастает (Рисунок 9). Модель корректно воспроизводит эту тенденцию, обусловленную усилением роли реакций обрыва цепи  $CH_4(+M) \leftrightarrow CH_3+H(+M)$  и  $CH_3+CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ . Разработанная модель также хорошо описывает ЛСР пламени смесей  $C_3H_6$ /воздух при давлениях 1–10 атм.

22

существенно различаются: наиболее протяжённая зона характерна для  $\text{H}_2$ , наиболее узкая — для  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Показано, что это связано с вторичным образованием  $\text{H}_2$  в реакциях с углеводородами ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ ) и метана – в реакции  $\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (+\text{M})$ . Эти реакции, по сути, определяют взаимное влияние топливных компонентов.

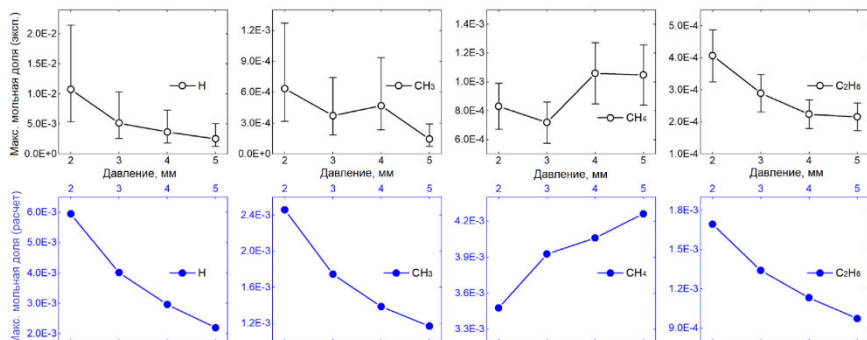


Рисунок 9. Измеренные (вверху) и рассчитанные (внизу) максимальные мольные доли  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , метана и этана в пламенах пропилен/ $\text{O}_2$ / $\text{Ar}$  ( $\phi = 1,5$ ) при  $p = 2-5$  атм.

Все проверенные механизмы (AramcoMech 1.3 и др.) удовлетворительно описывают профили основных компонентов и радикалов  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ , однако не воспроизводят наблюдаемое снижение максимальных мольных долей  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  с ростом давления, предсказывая их увеличение. Анализ путей реакций и чувствительности показал, что это может быть связано с неточностями в описании зависимости от давления констант скоростей реакций  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$  и  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$ .

**Пятая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию химической структуры ламинарных пламен при 1 атм трёх оксигенатов – диметилового эфира (ДМЭ), 1,2-пропиленоксида (ПО) и диацетила. Первые два соединения представляют сами по себе практический интерес: ДМЭ – как самостоятельное топливо или добавка, а ПО – как добавка для подавления процессов сажеобразования. Исследование горения диацетила интересно с точки зрения уточнения кинетики образования кетена – ключевого интермедиата при горении углеводородов и оксигенатов. Для ДМЭ разработан сокращенный ХКМ, который проверен на экспериментальных данных, полученных в работе, а для диацетила представлен оптимизированный ХКМ, позволяющий более точно

описать процессы образования кетена.

В разделе 5.1 описан сокращённый ХКМ горения ДМЭ (41 компонент, 110 реакций), разработанный на основе детальной модели Лаббе и соавт. [35] с использованием методов, реализованных в программном обеспечении Mechanism Workbench [36]. Механизм верифицирован на новых экспериментальных данных по структуре пламени стехиометрической ( $\phi=1.0$ ) и богатой ( $\phi=2.2$ ) смеси ДМЭ/ $O_2$ /Ar при 1 атм, полученных методом ЭИ-МПС. Измерены пространственные профили мольной доли для 18 компонентов, включая как реагенты и основные продукты, так и радикалы H,  $CH_3$ ,  $HO_2$ ,  $C_1$ – $C_3$  интермедиаты, кетен, ацетальдегид, метанол. Показано, что сокращённый механизм по точности не уступает детальным (Жао и др. [37], Лаббе и др. [35]), хорошо описывая не только структуру, но и скорость распространения пламени. Сравнение с экспериментом для некоторых интермедиатов показано на Рисунке 10.

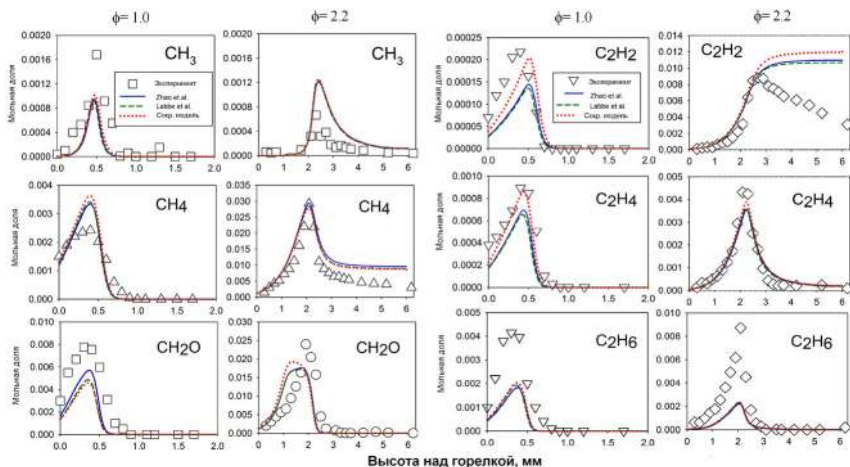


Рисунок 10. Пространственные распределения мольных долей некоторых интермедиатов в пламени ДМЭ/ $O_2$ /Ar при 1 атм.

Экспериментально подтверждено, что ключевым промежуточным продуктом окисления ДМЭ является формальдегид, образующийся преимущественно через распад радикала  $CH_3OCH_2$  (Рисунок 11). Установлено, что с ростом коэффициента избытка горючего усиливается роль реакций с участием метильных радикалов, приводящих к росту концентрации  $CH_4$  и других углеводородов. Хотя в стехиометрических условиях сокращённый ХКМ показал отличную предсказательную способность, он не лишен недостатков, поскольку унаследовал их от детальной модели,



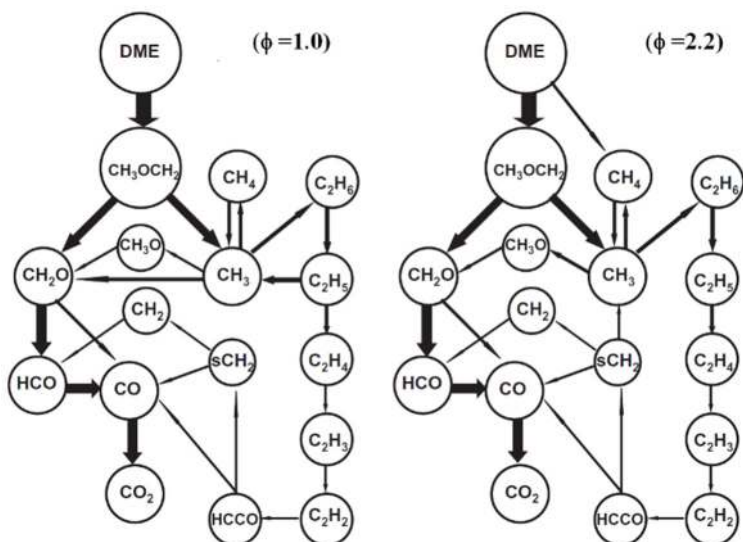


Рисунок 11. Основные пути превращений углеродсодержащих компонентов в пламени ДМЭ (на основе ROP-анализа).

на основе которой был разработан. Были выявлены и проанализированы расхождения с экспериментом в богатом пламени для концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ацетилена и этана.

В разделе 5.2 представлены первые экспериментальные результаты по структуре пламён пропиленоксида для смесей различного состава ( $\phi = 1.0, 1.3, 1.6$ ). Помимо основных компонентов смеси и продуктов измерены профили мольной доли 11 интермедиатов, включая некоторые радикалы (Рисунок 12). Сопоставление с расчетами, выполненными на основе трех различных ХКМ с разной степенью детализации (Коннова [38], КИВО [39], Лина и Ли [40]), взятых из литературы, позволило оценить и проанализировать их предсказательную способность.

Выявлены систематические расхождения между результатами эксперимента и моделирования для двух интермедиатов: все модели завышают примерно на порядок максимальную концентрацию кетена ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ) и занижают концентрацию ацетальдегида ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) в 3–4 раза (Рисунок 12). Анализ путей реакций (Рисунок 13) показал, что это обусловлено некорректным соотношением вкладов первичных каналов распада ПО в существующих моделях. Экспериментальные данные указывают на более значительную роль мономолекулярного распада ПО в сравнении с вкладом его реакций изомеризации в пропаналь и ацетон.

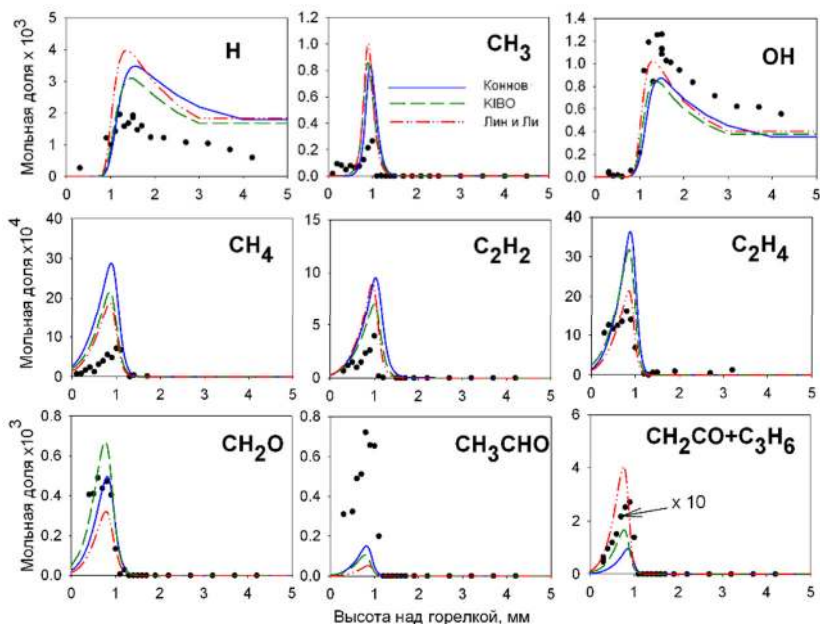


Рисунок 12. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили мольных долей некоторых интермедиатов в пламени ПО/O<sub>2</sub>/Ar ( $\phi=1.3$ ).

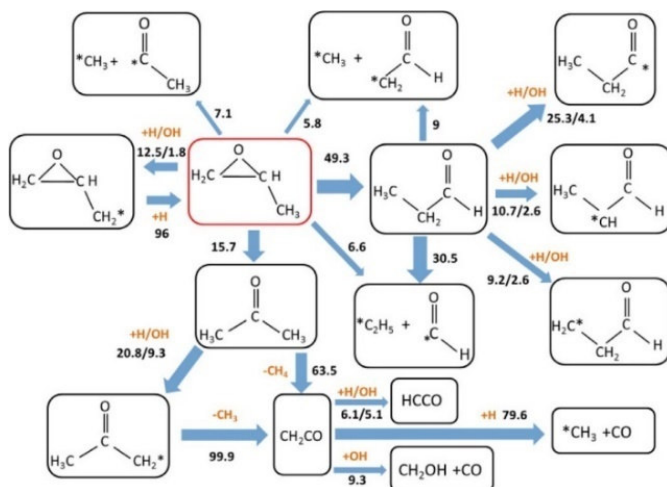


Рисунок 13. Схема основных путей превращения пропиленоксида в пламени ( $\phi=1.3$ ), построенная на основе ROP-анализа модели Коннова.

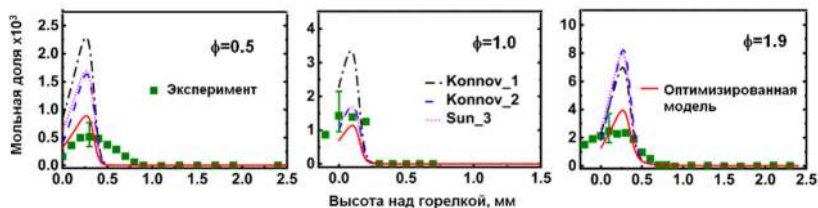


Рисунок 14. Профили мольной доли кетена в пламени диацетила.

В разделе 5.3 представлены экспериментальные результаты по структуре пламени диацетила  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$  при 1 атм в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего ( $\phi = 0.5, 1.0, 1.9$ ), получены профили мольной доли 17 компонентов, в том числе таких интермедиатов, как кетен, ацетальдегид, уксусная кислота. Данные сопоставлены с расчетами по трём ХКМ из литературы, из которых был отмечен механизм Сун и др. [12] как наиболее адекватно описывающий весь набор измерений, включая те, что сделаны другими авторами. Этот механизм, однако, предсказывает примерно в три раза более высокую концентрацию кетена, чем в эксперименте в бедных и богатых смесях (Рисунок 14).

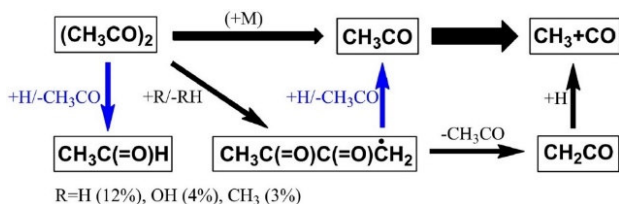


Рисунок 15. Основные пути образования и расходования кетена в пламени диацетила (ROP-анализ механизма Сун и др.).

На основе новых экспериментальных данных и методов машинного обучения применён комбинированный подход ANN-MCMC (искусственная нейронная сеть и метод Монте-Карло с цепями Маркова) для оптимизации выбранного механизма. Анализ глобальной чувствительности выявил, что на максимальную концентрацию кетена наибольшее влияние оказывают константы скоростей первичных реакций распада диацетила (Рисунок 15). В результате оптимизации скорректированы значения предэкспонентов и сужены интервалы их неопределённости для 15 ключевых реакций. Оптимизированная модель демонстрирует существенно лучшее согласие с экспериментальными профилями кетена во всех

условиях при сохранении предсказательной способности для других компонентов.

**Шестая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию химической структуры ламинарных пламен сложных метиловых и этиловых эфиров. Целью являлось установление взаимосвязи между молекулярной структурой эфира и путями его высокотемпературного окисления, а также разработка и верификация уточненных ХКМ для ряда представителей этого класса.

В разделе 6.1 проведён сравнительный анализ структуры пламени этилбутаноата (ЭБ) и его изомера – метилпентаноата (МП) при 1 атм в стехиометрических ( $\phi=1.0$ ) и богатых ( $\phi=1.5$ ) смесях, которые были исследованы с применением ЭИ-МПМС и численного моделирования. Выявлены существенные различия в реакционной способности этих эфиров и путях их расщепления. Пламя ЭБ стабилизируется ближе к горелке, что свидетельствует о его более высокой ЛСР. ROP-анализ на основе механизма Деймы и др. [41] показал, что для ЭБ важную роль в его деструкции играет мономолекулярный распад с образованием этилена и бутановой кислоты (Рисунок 16). В богатом пламени он обеспечивает до ~69% от полной скорости расщедования ЭБ. При окислении МП вклад мономолекулярного распада весьма мал (~1-10%), а основную роль играют реакции отрыва атома водорода при атаке радикалами пламени. Это различие определяет количественный состав интермедиатов. Эксперимент подтвердил, что ключевым продуктом мономолекулярного распада ЭБ является бутановая кислота Рисунок 17, дальнейшее окисление которой становится определяющим.

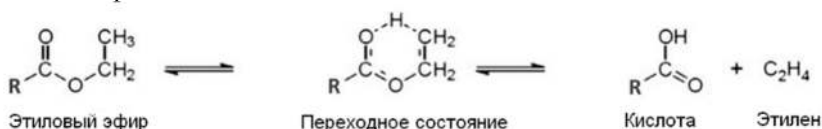


Рисунок 16. Мономолекулярный распад этилового эфира.

Исследования структуры пламён этилацетата (ЭА) и этилпентаноата (ЭП) при 1 атм, результаты которых представлены соответственно в разделах 6.2 и 6.3, показали, что с увеличением длины алкильной цепи, а также с уменьшением коэффициента избытка горючего в смеси вклад этой реакции снижается, а роль радикальных путей деструкции возрастает. Экспериментально это проявляется в снижении максимальной мольной доли соответствующей кислоты с увеличением молекулярной массы этилового эфира (Рисунок 17). В случае этилацетата, например, как

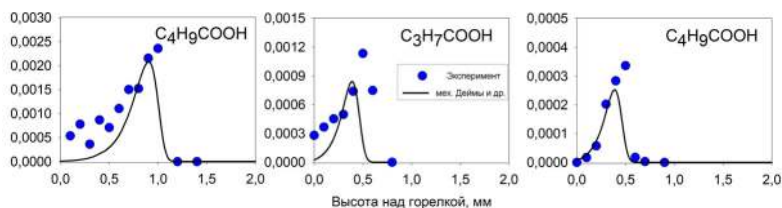


Рисунок 17. Профили мольной доли уксусной, бутановой и пентановой кислот в пламенах ЭА ( $\phi=1.13$ ), ЭБ ( $\phi=1.0$ ) и ЭП ( $\phi=1.0$ ), соответственно.

показывает ROP-анализ, вклад мономолекулярного распада с образованием уксусной кислоты и этилена является определяющим, особенно в богатом пламени, где он достигает  $\sim 90\%$ .

В разделе 6.3 представлена усовершенствованная детальная ХКМ горения этилпентаноата (ЭП), построенная на базе детального механизма Сун и соавторов [42] для низших эфиров (этилформиата, ЭА, этилпропионата). Она была дополнена первичными стадиями расщепления ЭБ и ЭП, константы скорости для которых заимствованы из механизма Деймы и др. [41], а также из других литературных источников с использованием принципа структурной аналогии.

Модель протестирована на обширном наборе экспериментальных данных по структуре пламен ЭП при давлениях 20 Торр (ФИ-МПМС), 50 Торр (газовая хроматография [43]) и 1 атм (ЭИ-МПМС). На Рисунке 18 в качестве примера сопоставлены результаты измерений и расчета в пламени при 20 Торр. Показано, что в целом обновлённая модель превосходит механизм Деймы и др. по точности описания профилей мольной доли многих промежуточных углеводородов и удовлетворительно описывает образование кислородсодержащих интермедиатов, многие из которых удалось идентифицировать, благодаря фотоионизации. ROP-анализ продемонстрировал (Рисунок 19), что при длине алкильной цепи в 5 атомов С (ЭП) мономолекулярный распад играет незначительную роль ( $\sim 7\%$ ), а основной вклад обеспечивают реакции отщепления Н при атаке радикалами Н, ОН, О. Модель также корректно описывает ЛСР пламени смесей ЭП/воздух (данные [41]) по крайней мере в диапазоне давлений 1–5 бар и в широком интервале коэффициентов избытка горючего. Анализ чувствительности ЛСР пламени подтвердил, что она контролируется реакциями из базового блока для  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_1$ , как и для более лёгких топлив.

Раздел 6.5 посвящён исследованию кинетики и механизма горения метилметакрилата (ММА). Кинетика газофазных реакций, протекающих при горении ММА, имеет ключевое значение для построения моделей

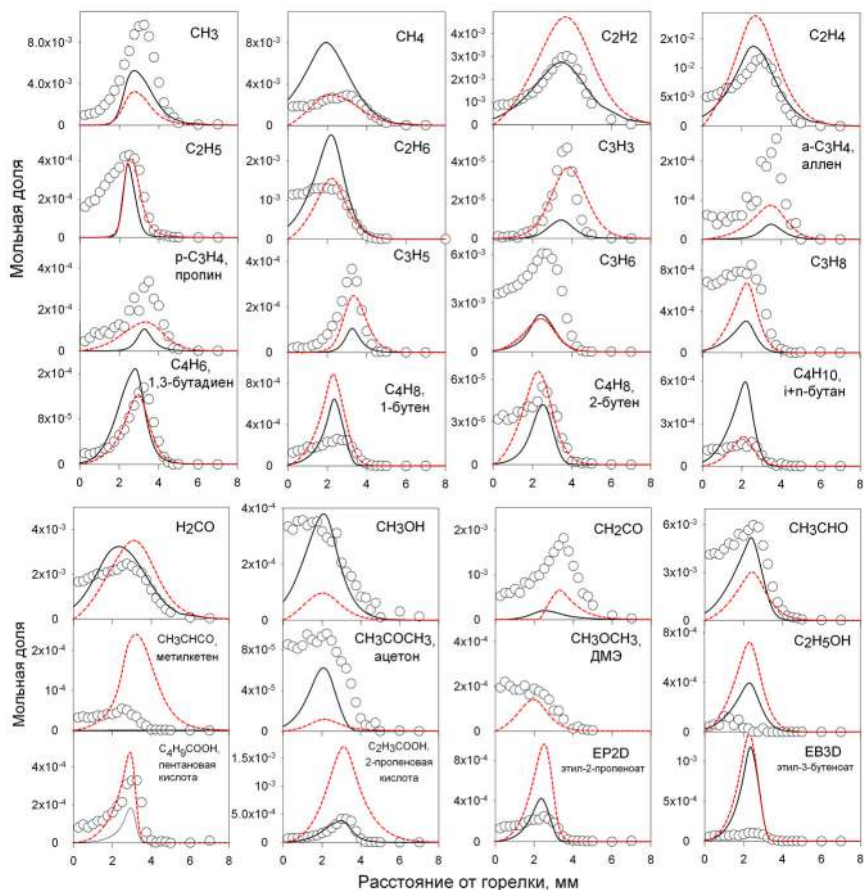


Рисунок 18. Профили мольных долей интермедиатов в пламени ЭП/ $O_2$ /Ar ( $\phi=1,0$ ) при 20 Торр, полученные методом ФИ-МПИМС. Точки - эксперимент; линии – моделирование (сплошные – механизм Деймы и др.; пунктир – обновленный механизм).

горения полиметилметакрилата — важного конструкционного материала. Кроме того, изучение горения MMA позволяет выявить влияние наличия двойной связи в алкильной цепи метиловых эфиров на их реакционную способность. В разделе представлена и верифицирована компактная ХКМ, включающая 88 компонентов и 1084 реакции. Она получена путём редуцирования детального механизма Янга и соавт. [44] с последующей модификацией констант скоростей 16 ключевых первичных реакций на основе современных литературных данных для структурных аналогов.

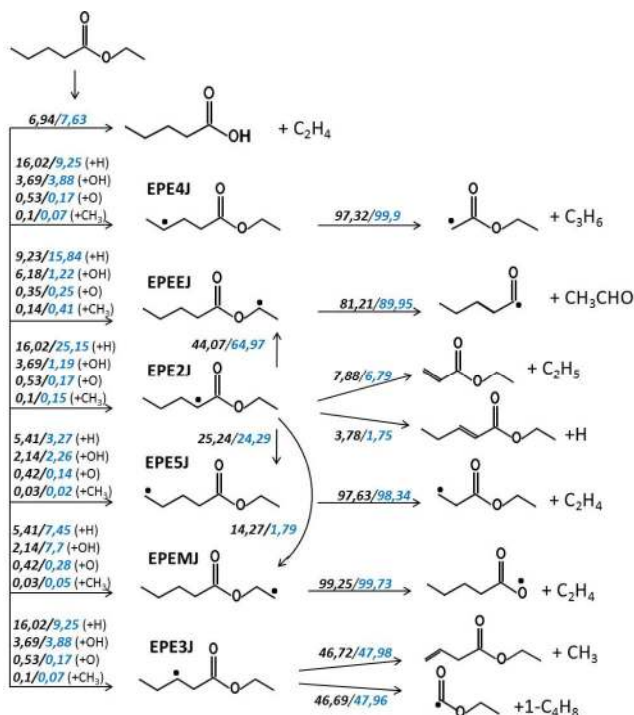


Рисунок 19. Схема первичных стадий деструкции ЭП в пламени при 50 Торр. Численные значения отражают вклады интегральной скорости каждой реакции в общую интегральную скорость расходования соответствующего компонента в соответствии с моделью Деймы и др. (слева) и обновленной моделью (справа).

Модель верифицирована на новых экспериментальных данных по структуре стехиометрического пламени MMA при 1 атм, а также на литературных данных по ЛСР пламени, которые она воспроизводит заметно лучше, чем модель Янга и др. Показано, что она корректно описывает профили мольной доли реагентов (MMA, O<sub>2</sub>), основных продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), а также интермедиатов, включая формальдегид, ацетальдегид, ряд углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, метил-2-пропеноат. Сравнение расчётных и экспериментальных профилей для ряда соединений показано на Рисунке 20.

Анализ путей реакций (Рисунок 21) показал, что для MMA, в отличие от эфиров с насыщенной алкильной цепью, наряду с реакциями отрыва H (~58%) существенную роль (~40%) играют реакции присоединения радикалов O и OH по двойной связи C=C. Анализ чувствительности



ЛСР пламени выявил отрицательное влияние увеличения скорости отрыва Н в аллильном положении (так как это ведёт к образованию стабильного  $\text{CO}_2$ ) и положительное влияние отрыва Н в алкильном положении (способствует генерации радикалов Н и ОН).

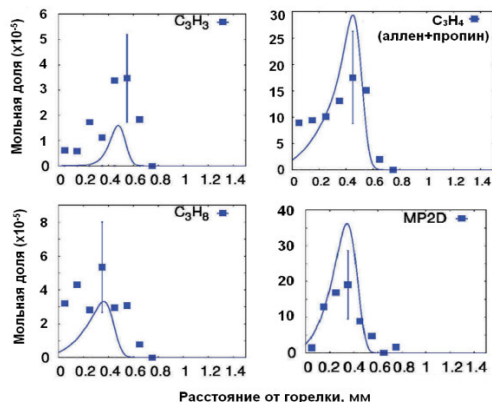


Рисунок 20. Профили мольной доли промежуточных  $\text{C}_3$ -углеводородов и метил-2-пропеноата (MP2D) в пламени  $\text{MMA}/\text{O}_2/\text{Ar}$  ( $\phi=1$ ). Точки – эксперимент, линии – моделирование.

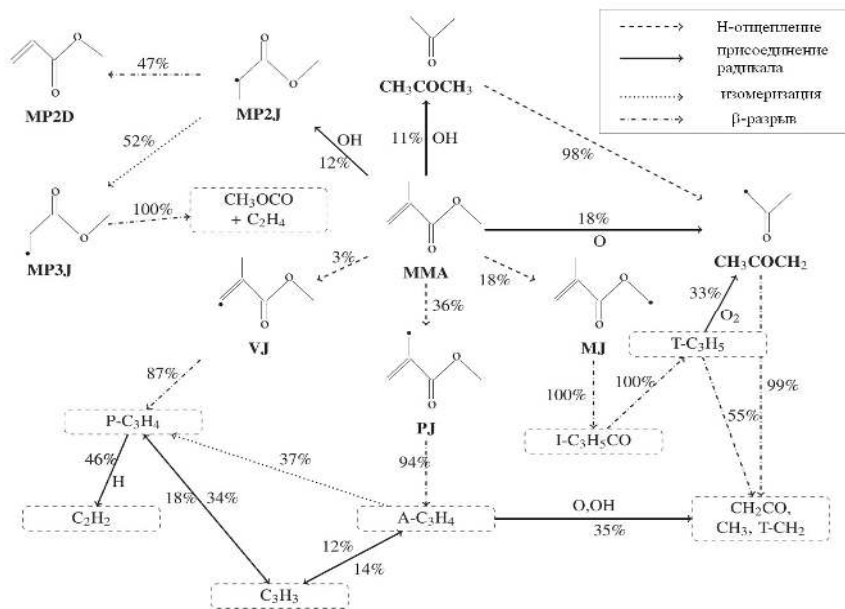


Рисунок 21. Схема основных путей превращения MMA в пламени.



**Седьмая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию влияния кислородсодержащих добавок (этанола, метилпентаноата, пропиленоксида) на химическую структуру богатых пламен углеводородных топлив и образование в них интермедиатов – предшественников ПАУ и сажи. Исследования проведены с использованием единой методологии: методом ЭИ-МПС сравнивалась структура пламени чистого углеводородного топлива и его смеси с оксигенатом при сохранении коэффициента избытка горючего. Расчёты проводились, используя ХКМ из литературы, описывающие горение углеводородов, которые были расширены блоком реакций окисления соответствующего оксигената.

В разделе 7.1 исследовано влияние этанола на структуру пламени богатой смеси ( $\phi=1.7$ ) этилен/ $O_2$ /Ar при 1 атм. Показано, что частичная замена этилена этанолом (50% по числу молей в топливной смеси) приводит к значительному количественному изменению состава промежуточных продуктов (Рисунок 22): снижаются максимальные концентрации углеводородных интермедиатов, особенно тех, что являются предшественниками ПАУ (пропаргил, ацетилен, диацетилен), и возрастают концентрации кислородсодержащих соединений (формальдегида, кетена, ацетальдегида).

Анализ путей реакций (Рисунок 23) показал, что это связано с перераспределением потока углерода от цепи превращений  $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 \rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  ПАУ в пользу образования

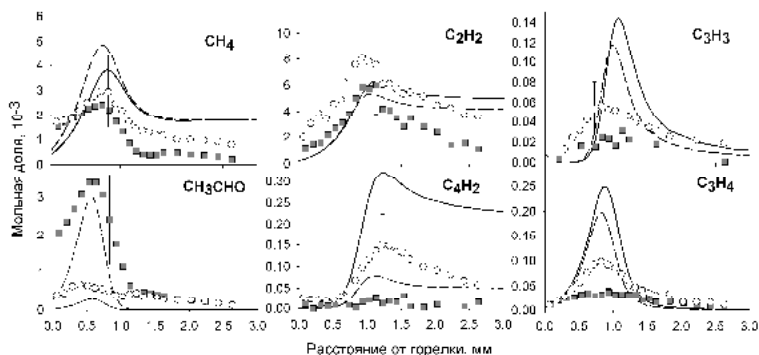


Рисунок 22. Профили мольных долей метана, ацетилена, пропаргила, ацетальдегида, диацетилена и смеси аллен+пропин в пламени этилена и смеси этилен/этанол (50%/50%). Точки - эксперимент, линии – моделирование, используя ХКМ Френкклаха [45], дополненный реакциями для окисления этанола Маринова [46].

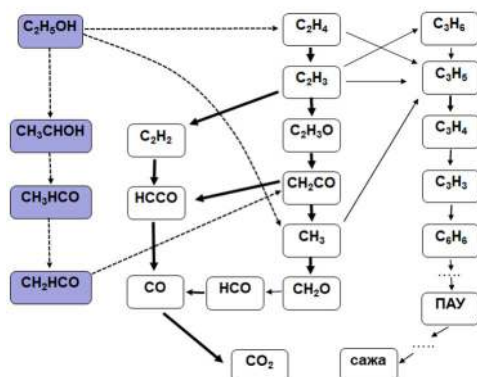


Рисунок 23. Схема путей превращения смеси этилен/этанол в богатом пламени.

кислородсодержащих продуктов, в первую очередь, кетена ( $CH_2CO$ ), который затем окисляется до  $CO/CO_2$ .

В разделе 7.2 описано исследование влияния метилпентаноата (МП) на структуру богатого ( $\phi=1.75$ ) пламени смеси н-гептан/толуол (7:3 по объему жидких компонентов) при 1 атм, широко используемой в качестве суррогата бензиновых и дизельных топлив при разработке моделей образования ПАУ, поскольку она адекватно воспроизводит ключевые свойства реальных топлив, в частности учитывает присутствие ароматических компонентов в их составе.

Замена около 45% исходной смеси (по числу молей) на МП приводит к снижению скорости горения, а также к уменьшению мольной доли  $CO$  и увеличению  $CO_2$  в продуктах сгорания. Экспериментально и численно показано снижение максимальных концентраций во фронте пламени многих интермедиатов, включая предшественники ПАУ (Таблица 1). Анализ путей образования нафталина (Рисунок 24) выявил, что снижение его концентрации в пламени (примерно на 60%) обусловлено не только замещением ароматического прекурсора (толуола) на МП, но и снижением концентраций ключевых алифатических предшественников (ацетилен, пропаргила, винилацетилена), образующихся как из углеводородов, так и из МП. Учёт возможных кросс-реакций между первичными продуктами разложения компонентов смеси н-гептан/толуол не показал их заметного влияния на расходование топливных компонентов, которое в основном определяется реакциями отщепления атомов водорода при атаке радикалами  $H$ ,  $OH$  и  $CH_3$ , а также мономолекулярным распадом.

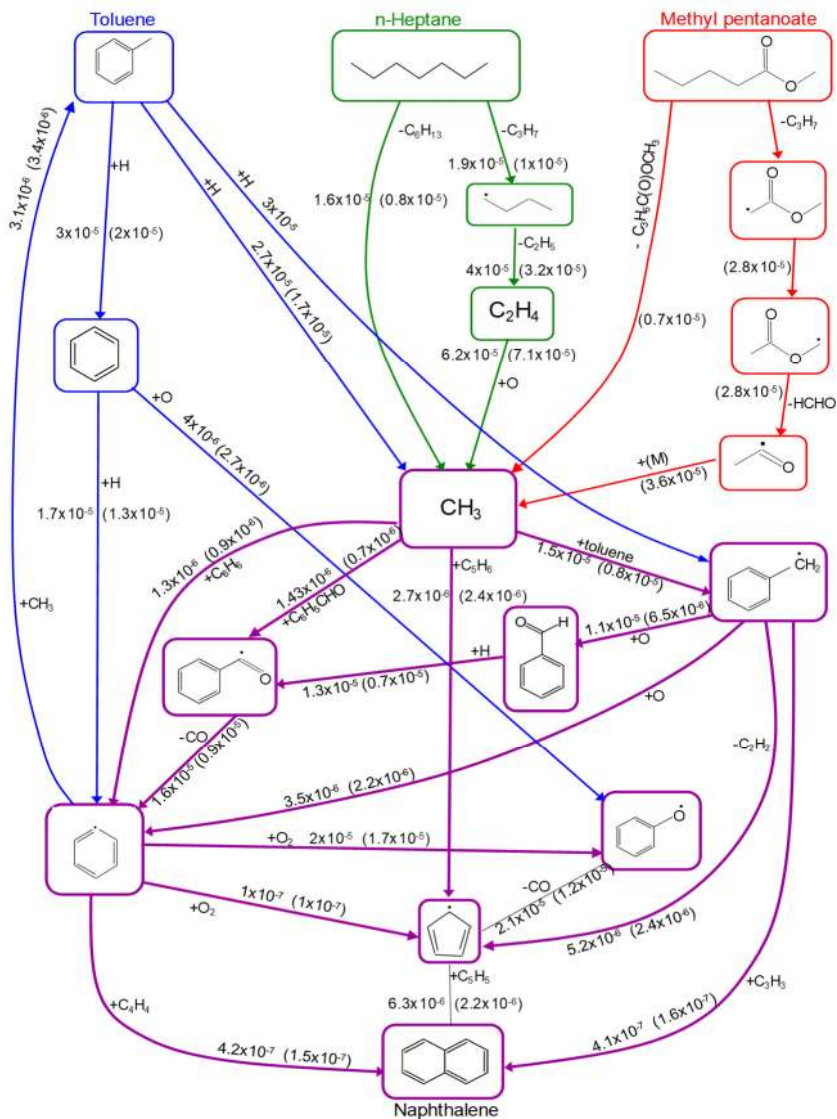


Рисунок 24. Основные реакционные пути, приводящие к образованию нафталина в пламени без МП и с добавлением МП при температуре 1482 К (соответствует максимуму скорости его образования). Числовые значения у стрелок – скорости соответствующих реакций (моль·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>) в пламени без добавки МП и с добавкой МП (в скобках).

Таблица 1. Относительное уменьшение максимальной концентрации интермедиата при добавлении МП в смесь н-гептан/толуол.  $R = [(X_0 - X_{МП})/X_0] \times 100\%$ , где  $X_0$  и  $X_{МП}$  - максимальная мольная доля интермедиата в пламени без МП и с добавлением МП, соответственно. Параметр R вычислялся по расчетным ( $R_{calc}$ ) и экспериментальным ( $R_{exp}$ ) данным.

Интермедиат	$R_{calc}$ , %	$R_{exp}$ , %
Ацетилен	15	36±10
Пропаргил	32	34±10
Диацетилен	38	43±9
Винилацетилен	40	50±9
Циклопентадиенил	49	32±10
Бензол	44	57±6
Фенол	35	30±10
Стирол	44	31±10

Исследование влияния пропиленоксида (ПО) на структуру богатых ( $\phi=1.6$ ) пламен смеси н-гептан/толуол при 1 атм описано в разделе 7.3. Изучены пламена смесей с содержанием ПО в топливной смеси от 1.9% до 16.3% по числу молей с применением ЭИ-МПМС и численного моделирования с различными ХКМ: CRECK [33], C3Mech [47] и Дирренбергера и др. [48], дополненного реакциями для ПО из ХКМ Коннова [38] (обозначен как D+K).

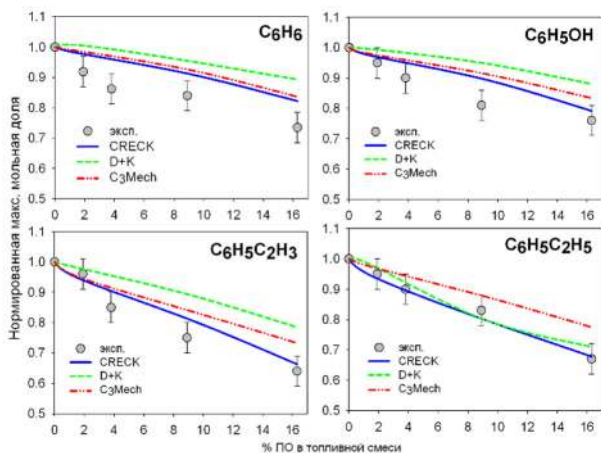


Рисунок 25. Нормированная максимальная мольная доля бензола ( $C_6H_6$ ), фенола ( $C_6H_5OH$ ), стирола ( $C_6H_5C_2H_3$ ) и этилбензола ( $C_6H_5C_2H_5$ ) в зависимости от содержания ПО в топливной смеси.

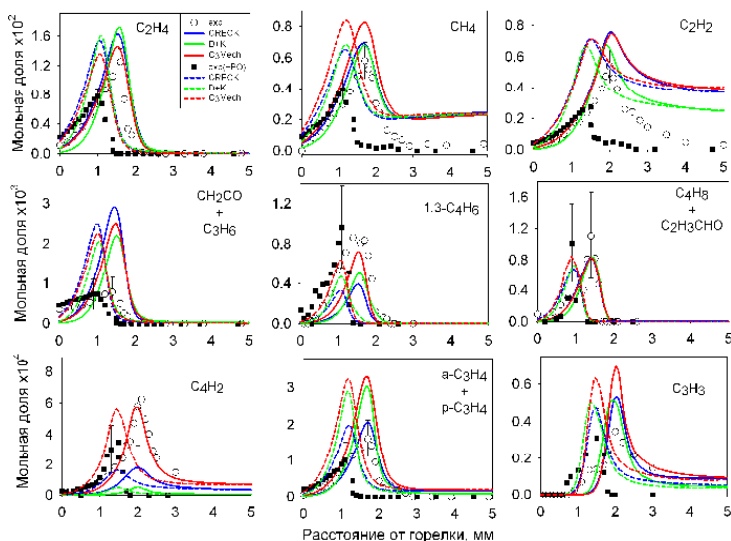


Рисунок 26. Измеренные и расчетные профили мольных долей промежуточных углеводородов  $C_1$ – $C_4$  в пламени. Пламя без добавления ПО - светлые символы и сплошные линии. Пламя с добавлением 8,9% ПО в топливо - темные символы и пунктирные линии.

Отмечается, что добавка ПО приводит к сужению зоны горения (увеличению ЛСР пламени) и вызывает линейное снижение концентраций ароматических интермедиатов, включая бензол, фенол, стирол, этилбензол, причём для последних двух эффект более выражен (Рисунок 25). Это связано с различными путями их образования из толуола, причем температура, при которой достигается максимум скорости их образования остается постоянной и не зависящей от состава топливной смеси.

Модели во всех исследованных пламенах удовлетворительно описывают профили мольных долей как радикалов ( $H$ ,  $OH$ ,  $CH_3$ ), так и ряда  $C_2$ – $C_4$  углеводородов (Рисунок 26). В то же время для всех рассмотренных механизмов характерно систематическое завышение концентраций метана и ацетилена и некорректное воспроизведение их полного расхода в зоне продуктов горения. Отмеченная особенность носит общий характер и проявляется при моделировании богатых пламен практически всех топлив, исследованных в рамках данной работы (Рисунки 10, 22).

Анализ чувствительности концентрации  $C_2H_2$  показал её высокую зависимость от реакций с участием атомов  $O$  и  $H$ , а также реакций разветвления, определяющих концентрации  $H$ ,  $O$  и  $OH$  (Рисунок 27).

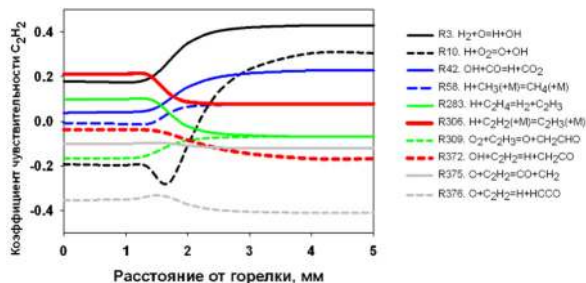


Рисунок 27. Коэффициенты чувствительности ацетилена (по механизму С3Mech) в пламени топливной смеси н-гептан/толуол/ПО (7:3:0.5).

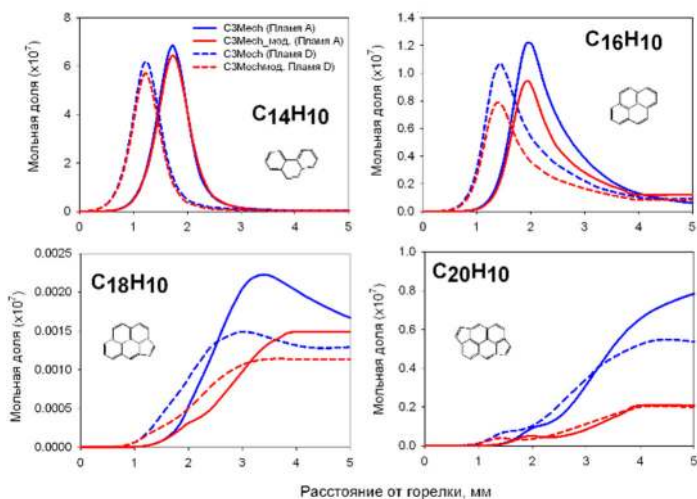


Рисунок 28. Профили мольных долей некоторых ПАУ, рассчитанные, используя исходный и модифицированный механизм С3Mech.

Модификация констант скоростей ключевых реакций (включая  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$ ) в механизме С3Mech в соответствии с недавними исследованиями позволила улучшить согласие с экспериментом для профиля мольной доли  $\text{C}_2\text{H}_2$  и привела к существенному (до ~75%) снижению предсказанных концентраций тяжелых ПАУ (Рисунок 28), что подчёркивает критическую важность точного описания кинетики превращения ацетилена в пламени.

В конце седьмой главы делается общее заключение, что

механизмы окисления отдельных компонентов топливных смесей (углеводородов и кислородсодержащих добавок) могут быть объединены без учета перекрёстных реакций. Это означает, что основное внимание при совершенствовании моделей следует уделять уточнению описания кинетики превращения отдельного компонента смеси. Особенно важным является точное предсказание взаимодействия радикалов ( $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $CH_3$ ) с молекулами топлива и продуктами их распада. Эти радикалы играют связующую роль между различными подсистемами механизма. В частности, они определяют перераспределение реакционных потоков при замещении части углеводородов оксигенатами в сторону образования кислородсодержащих продуктов, снижая тем самым скорости образования предшественников ПАУ.

Применение этого подхода создает возможность прогнозирования процесса горения еще более сложных смесей, что позволяет сосредоточиться не на феноменологическом описании влияния тех или иных добавок, а на глубоком кинетическом анализе, позволяющем предсказать ожидаемые эффекты. Таким образом, указанный подход может служить инструментом рационального проектирования новых топливных составов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе проведенных экспериментальных исследований структуры пламени водорода, смесей  $H_2/CO$ , ряда низших углеводородов и смесей углеводородов с водородом в диапазоне давлений от 1 до 5 атм установлены основные закономерности влияния давления на образование ключевых радикалов ( $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $CH_3$ ) и стабильных промежуточных продуктов горения.
2. Разработаны и протестированы усовершенствованные химико-кинетические механизмы горения этилена и пропилена – ключевых интермедиатов, образующихся в пламени углеводородов и играющих важную роль в образовании предшественников сажи.
3. На основе количественных данных о составе промежуточных продуктов горения установлены особенности кинетики окисления кислородсодержащих соединений с эфирной группой на примере диметилового эфира и пропиленоксида.
4. На основе исследований структуры пламени диацетила разработан усовершенствованный химико-кинетический механизм образования и расходования кетена – ключевого промежуточного компонента пламени углеводородов. Установлено, что доминирующее влияние на его

кинетику в пламени оказывают реакции образования из исходного топлива.

5. Экспериментальные исследования структуры пламени метиловых и этиловых эфиров позволили установить закономерности образования различных продуктов горения соединений со сложноэфирной группой.
6. Разработан и верифицирован усовершенствованный химико-кинетический механизм горения метилметакрилата, который может быть использован для описания процессов распространения пламени по полимерным материалам на основе полиметилметакрилата.
7. Разработан и верифицирован усовершенствованный химико-кинетический механизм горения этилпентаноата, который может быть использован как основа для создания детальных механизмов горения сложных этиловых эфиров с алкильной цепью произвольной длины.
8. Установлен механизм влияния добавок оксигенатов с различными функциональными группами (гидроксильной, эфирной, сложноэфирной) на процессы образования предшественников сажи в богатых пламенах углеводородов. Показано, что замещение углеводородов оксигенатами в горючей смеси способствует образованию кислородсодержащих интермедиатов, которое сопровождается снижением скоростей образования полициклических ароматических углеводородов – основных предшественников сажи.
9. Показано, что химико-кинетические механизмы окисления отдельных компонентов топливных смесей, состоящих из углеводородов и/или оксигенатов, могут быть объединены без учета перекрёстных реакций между первичными продуктами их деструкции. Это свидетельствует о том, что ключевая задача совершенствования моделей горения – уточнение описания превращения каждого компонента в отдельности. Особое значение имеет корректное описание взаимодействия ключевых радикалов ( $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $CH_3$ ) с молекулами топлива и продуктами их распада, поскольку именно эти радикалы выполняют связующую роль между различными подсистемами механизма и определяют перераспределение реакционных потоков при изменении условий горения и состава горючей смеси.



## Список публикаций в рецензируемых изданиях по теме диссертации

1. Mei, B. Revisit flame chemistry of propene at elevated pressures: Insight into pressure effects on chemical structure and laminar flame propagation / B. Mei, J. Zhang, S. Ma, W. Li, A. Dmitriev, A. Shmakov, T. Bolshova, **D. Knyazkov**, Y. Li // *Combustion and Flame* – 2023. – Vol. 251. – P. 112725.
2. Lin, K. Improving the Predictive Accuracy for Ketene in Diacetyl Laminar Premixed Flames: Experiment and Model Analysis / K. Lin, A.M. Dmitriev, W. Sun, A.G. Shmakov, **D.A. Knyazkov**, B. Yang // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2022. – Vol. 126. – № 50. – P. 9475–9484.
3. Dmitriev, A.M. Propylene Oxide Addition Effect on the Chemical Speciation of a Fuel-Rich Premixed *n*-Heptane/Toluene Flame / A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, **D.A. Knyazkov**, A.G. Shmakov // *ACS Omega* – 2022. – Vol. 7. – № 50. – P. 46900–46914.
4. Ma, S. Revisit laminar premixed ethylene flames at elevated pressures: A mass spectrometric and laminar flame propagation study / S. Ma, X. Zhang, A. Dmitriev, A. Shmakov, O. Korobeinichev, B. Mei, Y. Li, **D. Knyazkov** // *Combustion and Flame* – 2021. – Vol. 230. – P. 111422.
5. **Knyazkov, D.A.** Structure of premixed flames of propylene oxide: Molecular beam mass spectrometric study and numerical simulation / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, O.P. Korobeinichev, K.N. Osipova, G. Pio, A.G. Shmakov, E. Salzano // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2021. – Vol. 38. – № 2. – P. 2467–2475.
6. Dmitriev, A.M. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure: Experimental and kinetic modeling study / A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, **D.A. Knyazkov**, P.A. Glaude // *Energy* – 2021. – Vol. 215. – P. 119115.
7. Osipova, K.N. Combustion of ethyl acetate: the experimental study of flame structure and validation of chemical kinetic mechanisms / K.N. Osipova, A.M. Dmitriev, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, S.S. Minaev, **D.A. Knyazkov** // *Mendeleev Communications* – 2019. – Vol. 29. – № 6. – P. 690–692.
8. Dakshnamurthy, S. Experimental Study and a Short Kinetic Model for High-Temperature Oxidation of Methyl Methacrylate / S. Dakshnamurthy, **D.A. Knyazkov**, A.M. Dmitriev, O.P. Korobeinichev, E.J.K. Nilsson, A.A. Konnov, K. Narayanaswamy // *Combustion Science and Technology* – 2019. – Vol. 191. – № 10. – P. 1789–1814.
9. Bolshova, T. Flame structure and a compact reaction mechanism for combustion of dimethyl ether at atmospheric pressure / T. Bolshova, V. Shvartsberg, A. Dmitriev, **D. Knyazkov** // *Fuel* – 2019. – Vol. 255. – P. 115752.
10. А.М. Дмитриев Сравнительный анализ химической структуры пламен этилбутаноата и метилпентаноата / А.М. Дмитриев, К.Н. Осипова, **Д.А. Князьков**, И.Е. Герасимов, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // *Физика горения и взрыва* – 2018. – Т. 54. – № 2. – С. 3–14.

11. **Д.А. Князьков** Экспериментальное и численное исследование кинетики химических реакций в пламени синтез-газа  $H_2/CO$  при давлении  $1 \div 10$  атм / Д.А. Князьков, Т.А. Большова, А.М. Дмитриев, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 23–33.
12. **Д.А. Князьков** Изучение химии горения тройных топливных смесей водорода и углеводородов  $C_1$ – $C_4$  при атмосферном давлении / Д.А. Князьков, В.М. Шварцберг, А.М. Дмитриев, К.Н. Осипова, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, А. Бурлука // Физика горения и взрыва – 2017. – Т. 53. – № 5 – С. 3–12.
13. **Knyazkov, D.A.** Photoionization mass spectrometry and modeling study of a low-pressure premixed flame of ethyl pentanoate (ethyl valerate) / D.A. Knyazkov, I.E. Gerasimov, N. Hansen, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Proceedings of the Combustion Institute – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1185–1192.
14. **Knyazkov, D.A.** Structure of premixed  $H_2/O_2/Ar$  flames at 1–5 atm studied by molecular beam mass spectrometry and numerical simulation / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, T.A. Bolshova, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Proceedings of the Combustion Institute – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1233–1240.
15. **Knyazkov, D.A.** Study of the Chemical Structure of Laminar Premixed  $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$  Flames at 1–5 atm / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, V.M. Shvartsberg, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Energy & Fuels – 2017. – Vol. 31. – № 10. – P. 11377–11390.
16. **Д. А. Князьков** Исследование структуры пламени топливной смеси н-гептан/толуол методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и компьютерного моделирования / Д. А. Князьков, Н.А. Славинская, А.М. Дмитриев, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, У. Ридель // Физика горения и взрыва – 2016. – Т. 52. – № 2 – С. 21–34.
17. Dmitriev, A.M. The effect of methyl pentanoate addition on the structure of premixed fuel-rich n-heptane/toluene flame at atmospheric pressure / A.M. Dmitriev, **D.A. Knyazkov**, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Combustion and Flame – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1964–1975.
18. Dmitriev, A.M. Structure of  $CH_4/O_2/Ar$  flames at elevated pressures studied by flame sampling molecular beam mass spectrometry and numerical simulation / A.M. Dmitriev, **D.A. Knyazkov**, T.A. Bolshova, A.G. Tereshchenko, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Combustion and Flame – 2015. – Vol. 162. – № 10. – P. 3946–3959.
19. Skovorodko, P.A. Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure / P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, **D.A. Knyazkov**, A.G. Shmakov // Combustion Theory and Modelling – 2013. – Vol. 17. – № 1. – P. 1–24.

20. И.Е. Герасимов Влияние этанола на химию образования предшественников полиароматических углеводородов в богатом пламени этилена при атмосферном давлении / И.Е. Герасимов, **Д.А. Князьков**, С.А. Якимов, Т.А. Большова, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 3–19.
21. Gerasimov, I.E. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol / I.E. Gerasimov, **D.A. Knyazkov**, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Combustion and Flame – 2012. – Vol. 159. – № 5. – P. 1840–1850.
22. Коробейничев О.П Кинетика и механизм химических реакций в пламени  $H_2/O_2/N_2$  при атмосферном давлении / Коробейничев О.П, Шмаков А.Г, Рыбичка И.В, Большова Т.А., Чернов А.А., **Князьков Д.А.**, Коннов А.А. // Кинетика и катализ – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 170–175.
23. Сковородко, П.А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. П. Возмущения распределения концентраций компонентов / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, **Д.А. Князьков**, А.Г. Шмаков // Химическая Физика – 2006. – Т. 25. – № 10. – С. 33–41.
24. Сковородко, П.А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. I. Возмущения газодинамической структуры течения / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, **Д.А. Князьков**, А.Г. Шмаков // Химическая Физика – 2006. – Т. 25. – № 10. – С. 23–32.

### Цитируемая литература

1. Westbrook, C.K. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion / C.K. Westbrook, F.L. Dryer // Progress in Energy and Combustion Science – 1984. – Vol. 10. – № 1. – P. 1–57.
2. А.Г. Шмаков Методические аспекты исследования химии образования полициклических ароматических углеводородов и прекурсоров сажи при горении углеводородных топлив / А.Г. Шмаков, Д.А. Князьков, Т.А. Большова, И.Е. Герасимов, А.М. Дмитриев, К.Н. Осипова, А.В. Черепанов // Процессы горения и детонации в перспективных энерготехнологиях / под ред. Д.М. Марковича и О.В. Шарыпова. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2023. – С. 38–58.
3. Curran, H.J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion / H.J. Curran // Proceedings of the Combustion Institute – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 57–81.
4. GRI-Mech: детальный кинетический механизм горения природного газа, версия 3.0 / разработчики G. P. Smith [и др.] ; The Gas Research Institute, University of California, Berkeley. – Электрон. дан. – Беркли (Калифорния), 1999. – <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/index.html>.

5. Curran, H.J. A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation / H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook // *Combustion and Flame* – 1998. – Vol. 114. – № 1. – P. 149–177.
6. Seiler, P. Numerical approaches for collaborative data processing / P. Seiler, M. Frenklach, A. Packard, R. Feeley // *Optimization and Engineering* – 2006. – Vol. 7. – № 4. – P. 459–478.
7. Olm, C. Comparison of the performance of several recent hydrogen combustion mechanisms / C. Olm, I.Gy. Zsély, R. Pálvölgyi, T. Varga, T. Nagy, H.J. Curran, T. Turányi // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 9. – P. 2219–2234.
8. Hansen, N. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry / N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 168–191.
9. Varga, T. Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach / T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I.Gy. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, Henry.J. Curran, T. Turányi // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2016. – Vol. 48. – № 8. – P. 407–422.
10. Zhang, P. Comparison of methane combustion mechanisms using laminar burning velocity measurements / P. Zhang, I.G. Zsély, M. Papp, T. Nagy, T. Turányi // *Combustion and Flame* – 2022. – Vol. 238. – P. 111867.
11. Burluka, A.A. Laminar burning velocities of three C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O isomers at atmospheric pressure / A.A. Burluka, M. Harker, H. Osman, C.G.W. Sheppard, A.A. Konnov // *Fuel* – 2010. – Vol. 89. – № 10. – P. 2864–2872.
12. Sun, W. Providing effective constraints for developing ketene combustion mechanisms: A detailed kinetic investigation of diacetyl flames / W. Sun, J. Wang, C. Huang, N. Hansen, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2019. – Vol. 205. – P. 11–21.
13. Westbrook, C.K. Biofuels Combustion // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 64. – P. 201–219.
14. Korobeinichev, O.P. An Experimental and Kinetic Modeling Study of Premixed Laminar Flames of Methyl Pentanoate and Methyl Hexanoate / O.P. Korobeinichev, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma, B. Yang // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* – 2015. – Vol. 229. – № 5. – P. 759–780.
15. Metcalfe, W.K. Experimental and Modeling Study of C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> Ethyl and Methyl Esters / W.K. Metcalfe, S. Dooley, H.J. Curran, J.M. Simmie, A.M. El-Nahas, M.V. Navarro // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2007. – Vol. 111. – № 19. – P. 4001–4014.
16. Westbrook, C.K. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6912–6922.

17. Korobeinichev, O.P. destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry / O.P. Korobeinichev, S.B. Ilyin, V.V. Mokrushin, A.G. Shmakov // *Combustion Science and Technology* – 1996. – Vol. 116–117. – № 1–6. – P. 51–67.
18. Cool, T.A. Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source / T.A. Cool, A. McIlroy, F. Qi, P.R. Westmoreland, L. Poisson, D.S. Peterka, M. Ahmed // *Review of Scientific Instruments* – 2005. – Vol. 76. – № 9. – P. 094102.
19. Biordi, J.C. Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames / J.C. Biordi // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1977. – Vol. 3. – № 3. – P. 151–173.
20. Fitch, W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules / W.L. Fitch, A.D. Sauter // *Analytical Chemistry* – 1983. – Vol. 55. – № 6. – P. 832–835.
21. Konnov, A.A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion / A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 152. – № 4. – P. 507–528.
22. Burke, M.P. Comprehensive H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> kinetic model for high-pressure combustion / M.P. Burke, M. Chaos, Y. Ju, F.L. Dryer, S.J. Klippenstein // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2012. – Vol. 44. – № 7. – P. 444–474.
23. USC-Mech II: детальный кинетический механизм горения для водородсодержащих и углеводородных систем / Combustion Laboratory, University of Southern California (USC). – URL: [https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC\\_Mech%20II.htm](https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm).
24. Metcalfe, W.K. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub> Hydrocarbon and Oxygenated Fuels / W.K. Metcalfe, S.M. Burke, S.S. Ahmed, H.J. Curran // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2013. – Vol. 45. – № 10. – P. 638–675.
25. Zhang, X. Experimental and kinetic modeling investigation on laminar flame propagation of CH<sub>4</sub>/CO mixtures at various pressures: Insight into the transition from CH<sub>4</sub>-related chemistry to CO-related chemistry / X. Zhang, B. Mei, S. Ma, H. Pan, H. Wang, Y. Li // *Combustion and Flame* – 2019. – Vol. 209. – P. 481–492.
26. Li, X. Theoretical kinetics of O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / X. Li, A.W. Jasper, J. Zádor, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 219–227.
27. Senosiain, J.P. Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study / J.P. Senosiain, S.J. Klippenstein, J.A. Miller // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6960–6970.
28. Guo, J. Theoretical and kinetic study of the reaction of C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> on the C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H potential energy surface / J. Guo, S. Tang, N. Tan // *RSC Advances* – 2017. – Vol. 7. – № 71. – P. 44809–44819.

29. Shen, X. Experimental and kinetic studies of acetylene flames at elevated pressures / X. Shen, X. Yang, J. Santner, J. Sun, Y. Ju // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 721–728.
30. Wang, Y.T. Foundational Fuel Chemistry Model (FFCM-1), version 1.0: комплексный кинетический механизм горения для C1–C4 углеводородов / Y.T. Wang, G.P. Smith, Hai Wang ; High Temperature Gasdynamics Laboratory (HTGL), Stanford University. – Электрон. дан. – Стэнфорд (Калифорния). – URL: <https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/download.html>.
31. Zhou, C.-W. A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation / C.-W. Zhou, Y. Li, E. O'Connor, K.P. Somers, S. Thion, C. Keese, O. Mathieu, E.L. Petersen, T.A. DeVerter, M.A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C.-J. Sung, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, J. Santner, Y. Ju, T. Held, F.M. Haas, F.L. Dryer, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2016. – Vol. 167. – P. 353–379.
32. Baigmohammadi, M. Comprehensive Experimental and Simulation Study of the Ignition Delay Time Characteristics of Binary Blended Methane, Ethane, and Ethylene over a Wide Range of Temperature, Pressure, Equivalence Ratio, and Dilution / M. Baigmohammadi, V. Patel, S. Nagaraja, A. Ramalingam, S. Martinez, S. Panigrahy, A.A.E.-S. Mohamed, K.P. Somers, U. Burke, K.A. Heufer, A. Pekalski, H.J. Curran // *Energy & Fuels* – 2020. – Vol. 34. – № 7. – P. 8808–8823.
33. CRECK Modeling Group: Kinetics Section / CRECK Modeling Group, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano. – Милан, Италия, 20---. – URL: <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics>.
34. Porras, S. An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures / S. Porras, D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Drost, M. Werler, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, B. Atakan, C. Schulz, U. Maas // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 212. – P. 107–122.
35. Labbe, N.J. Ramifications of including non-equilibrium effects for HCO in flame chemistry / N.J. Labbe, R. Sivaramakrishnan, C.F. Goldsmith, Y. Georgievskii, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 525–532.
36. Deminsky, M. Chemical Workbench—integrated environment for materials science / M. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov, I. Cheshigin, A. Knizhnik, E. Shulakova, M. Shulakov, I. Iskandarova, V. Alexandrov, A. Petrushev, I. Kirillov, M. Strelkova, S. Umanski, B. Potapkin // *Computational Materials Science* – 2003. – Vol. 28. – № 2. – P. 169–178.
37. Zhao, Z. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether / Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, F.L. Dryer // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2008. – Vol. 40. – № 1. – P. 1–18.

38. Capriolo, G. An experimental and kinetic study of propanal oxidation / G. Capriolo, V.A. Alekseev, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2018. – Vol. 197. – P. 11–21.
39. Pio, G. Comparison and Validation of Detailed Kinetic Models for the Oxidation of Light Alkenes / G. Pio, V. Palma, E. Salzano // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2018. – Vol. 57. – № 21. – P. 7130–7135.
40. Lin, K.C. Skeletal Mechanism of Ethyl Propionate Oxidation for CFD Modeling to Predict Experimental Profiles of Unsaturated Products in a Nonpremixed Flame / K.C. Lin, T.-W. Lee // *Energy & Fuels* – 2018. – Vol. 32. – № 1. – P. 855–866.
41. Dayma, G. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Ethyl Pentanoate (Ethyl Valerate) Oxidation in a Jet Stirred Reactor and Laminar Burning Velocities in a Spherical Combustion Chamber / G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, C. Togbé, C. Mounaim-Rousselle, P. Dagaut // *Energy & Fuels* – 2012. – Vol. 26. – № 8. – P. 4735–4748.
42. Sun, W. Experimental and modeling efforts towards a better understanding of the high-temperature combustion kinetics of C3C5 ethyl esters / W. Sun, T. Tao, R. Zhang, H. Liao, C. Huang, F. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 185. – P. 173–187.
43. Дмитриев, А.М. Кинетика горения модельных биотоплив на основе сложных этиловых эфиров: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / Ин-т химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. – Новосибирск, 2021. – 130 с.
44. Yang, B. Photoionization mass spectrometry and modeling study of premixed flames of three unsaturated C5H8O2 esters / B. Yang, C.K. Westbrook, T.A. Cool, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 443–451.
45. Appel, J. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons / J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 121. – № 1. – P. 122–136.
46. Marinov, N.M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation / N.M. Marinov // *International Journal of Chemical Kinetics* – 1999. – Vol. 31. – № 3. – P. 183–220.
47. Dong, S. A new detailed kinetic model for surrogate fuels: C3MechV3.3 / S. Dong, S.W. Wagnon, L. Pratali Maffei, G. Kukkadapu, A. Nobile, Q. Mao, M. Pelucchi, L. Cai, K. Zhang, M. Raju, T. Chatterjee, W.J. Pitz, T. Faravelli, H. Pitsch, P.K. Senecal, H.J. Curran // *Applications in Energy and Combustion Science* – 2022. – Vol. 9. – P. 100043.
48. Dirrenberger, P. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol / P. Dirrenberger, P.A. Glaude, R. Bounaceur, H. Le Gall, A.P. da Cruz, A.A. Konnov, F. Battin-Leclerc // *Fuel* – 2014. – Vol. 115. – P. 162–169.